

Perspektiven der Supramolekularen Chemie – von der molekularen Erkennung zur molekularen Informationsverarbeitung und Selbstorganisation

Von Jean-Marie Lehn *

Der erste Schritt der selektiven Bindung eines Substrats an einen Rezeptor unter Bildung eines supramolekularen Verbandes (eines „Übermoleküls“ oder „Überkomplexes“) ist die molekulare Erkennung, die durch die in den beteiligten Molekülen gespeicherte Information ermöglicht wird. Die Funktionen von supramolekularen Einheiten umfassen sowohl Erkennung als auch Katalyse und Transport. In Verbindung mit der Organisation von molekularen Einheiten zu geordneten Systemen eröffnen sich so Wege zu molekularen und supramolekularen Funktionseinheiten für die Informationsverarbeitung und Signalerzeugung. Die Entwicklung solcher Funktionseinheiten erfordert die Herstellung von Molekülen, die bestimmte Funktionen (z. B. Photoaktivität, Elektroaktivität, Ionenaktivität, Thermoaktivität oder Chemoaktivität) erfüllen können und die außerdem für den Einbau in geordnete Systeme geeignet sein müssen. Molekulare Funktionseinheiten zur *Lichtumwandlung* und zur *Ladungstrennung* konnten mit photoaktiven Cryptaten verwirklicht werden, die aus Rezeptoren mit lichtempfindlichen Gruppen wie Bipyridinen und Porphyrinen bestehen. Zum Transport elektronischer und ionischer Signale sind *elektroaktive* und *ionenaktive* Systeme erforderlich. Redoxaktive langkettige Polyene wie die „Caroviologene“ können als *molekulare Drähte* für den Elektronentransport durch Membranen betrachtet werden. Push-pull-Polyene haben ausgeprägte nichtlineare optische Eigenschaften. Geordnete tubuläre Stapel geeigneter Makrocyclen in Mesophasen sowie Makrocyclen mit langkettigen Substituenten und funktionellen Gruppen an deren Enden („Chundles“) sind Prototypen von *Ionenkanälen*. Mit lipophilen Makrocyclen können Langmuir-Blodgett-Filme hergestellt werden, die eine molekulare Erkennung an der Luft-Wasser-Grenzfläche ermöglichen könnten. Die Supramolekulare Chemie war bisher auf mehr oder weniger vorgeformte („präorganisierte“) Rezeptoren für die molekulare Erkennung, Katalyse und Transportprozesse angewiesen. Einen Schritt weiter geht der Entwurf von Systemen, bei denen auf molekularer Ebene eine *Selbstorganisation* möglich ist und die spontan eine genau definierte supramolekulare Struktur annehmen. Mehrere selbstorganisierende Systeme wurden beschrieben: 1. Helicale Metallkomplexe/doppelsträngige Helicate: Zwei lineare Polybipyridine koordinieren bestimmte Metall-Ionen unter spontaner Bildung einer Doppelhelix. 2. Mesophasen und flüssigkristalline Polymere: Durch molekulare Erkennung entstehen aus komplementären Komponenten supramolekulare Verbände mit entsprechenden makroskopischen Eigenschaften. 3. Geordnete Festkörperstrukturen: Durch molekulare Erkennung kann der Aufbau geordneter Festkörper gesteuert werden. Baut man in Moleküle mit Photo-, Elektro- oder Ionenaktivität Erkennungselemente ein, so eröffnet sich die Perspektive, „programmierte“ molekulare und supramolekulare Systeme herzustellen, die sich selbst – gesteuert durch die molekulare Erkennung – zu geordneten supramolekularen Funktionseinheiten zusammensetzen. Diese Funktionseinheiten könnten dann selektive Erkennung, Reaktion, Übertragung und Strukturzeugung bei der Signal- und Informationsverarbeitung auf molekularer Ebene übernehmen.

1. Einleitung

So wie die Molekulare Chemie eine Chemie der kovalenten Bindungen ist, ist die Supramolekulare Chemie die geplante Chemie der intermolekularen Bindungen^[1–3]. Interdisziplinär werden die chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften von supramolekularen Systemen untersucht, die durch intermolekulare (nichtkovalente) bindende Wechselwirkungen zusammengehalten und geordnet werden. Dieses noch relativ junge Forschungsgebiet hat in

der Zwischenzeit seine eigenen Begriffe, Konzepte und Struktur entwickelt. Es hat seine Wurzeln in der Organischen Chemie, von der die Synthesemethoden zum Aufbau von Rezeptoren stammen, in der Komplexchemie, von der die Methoden zum Studium der Metall-Ionen/Ligand-Wechselwirkung übernommen wurden, in der Physikalischen Chemie, die das Rüstzeug liefert für experimentelle und theoretische Untersuchungen von Wechselwirkungen ganz allgemein und schließlich in der Biochemie, von der das Interesse an biologischen Prozessen herrührt, die alle mit Substratbindung und -erkennung beginnen. Das Zusammentreffen und die gegenseitige Befruchtung von Chemie, Biologie und Physik verleiht der Supramolekularen Chemie eine besondere wissenschaftliche Breite und eine Vielzahl von Perspektiven, und sie ist damit Herausforderung und Anregung für kreative Chemiker gleichermaßen.

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
und
Collège de France
11, Place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris (Frankreich)

In vielen Büchern und Übersichtsartikeln^[1–12] wurden frühere Forschungsergebnisse über grundlegende Aspekte der Supramolekularen Chemie, der molekularen Erkennung, der Reaktivität und Katalyse sowie der Transportprozesse zusammengefaßt. Neuere Forschungsrichtungen beschäftigen sich mit dem Entwurf von molekularen Funktionseinheiten und mit Systemen, die höhere Formen von molekularem oder supramolekularem Verhalten wie Selbstorganisation, Regulation, Kooperativität, Kommunikation oder Replikation zeigen.

Der Begriff *Information*^[3, 4] zieht sich wie ein roter Faden durch alle Bereiche der Supramolekularen Chemie. Information ist in der Struktur und am Ende auch in den zeitlich veränderbaren Eigenschaften von Molekülen und Übermolekülen gespeichert. Deshalb handelt es sich um eine Art *molekulare Informatik*, die zunehmend Gestalt annimmt.

Dieser Beitrag baut auf meinem letzten Übersichtsartikel^[3] auf und konzentriert sich auf die Entwicklungen, die von der molekularen Erkennung übergehen zu den verschiedenen Aspekten von Informationen und Signalen auf molekularer Ebene.

2. Molekulare Erkennung, Information und Signale: Semiochemie

Die selektive Bindung eines Substrats an einen Rezeptor unter Bildung eines Übermoleküls beginnt mit der molekularen Erkennung, die durch die molekulare Information^[4, 13] ermöglicht wird, die in den wechselwirkenden Molekülen und/oder Ionen gespeichert ist. Molekulare Erkennung erfordert komplementäre sterische und elektronische Eigenschaften von Rezeptor und Substrat sowie das richtige Maß von Flexibilität und Rigidität in beiden Bindungspartnern. Solche Überlegungen zu strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Rezeptoren standen am Anfang der Entwicklung von Cryptanden^[4] und anderen mehr oder weniger starren Liganden (Rezeptoren)^[15–11].

Molekulare Erkennung ist die Basis der Informationsverarbeitung auf supramolekularer Ebene. Sie kann zu Veränderungen der elektronischen, ionischen oder optischen Eigenschaften oder der Konformation führen und so die Erzeugung eines Signals bewirken.

Sehr viele Rezeptoren wurden entworfen und synthetisiert, um zahlreiche, ganz verschiedenartige Substrate zu erkennen: sphärische, tetraedrische, lineare und verzweigte, geladene und neutrale, organische, anorganische und biologische usw. In die Rezeptoren wurden Strukturen eingebaut, die auf äußere Faktoren reagieren können. Die meisten Untersuchungen konzentrierten sich bisher auf Endorezeptoren, bei denen die Bindungsstellen (Zentren der Information) im Innern des Moleküls liegen; die Rezeptoren haben konkave Bindungsstellen. Exorezeptoren mit nach außen gerichteten (konvexen) Bindungsstellen haben „informationstragende“ Oberflächen, an denen die molekulare Erkennung stattfinden kann^[3]. Unter Ausnutzung des dreidimensionalen Speicherns und Lesens von Information bei der molekularen Endo- oder Exoerkennung in Verbindung mit Substrattransformation und -translokation kann man Komponenten für molekulare Funktionseinheiten entwerfen, die Informationen und Signale auf molekularem und supramolekularem Niveau verarbeiten. Das Forschungsgebiet kann

man *Semiochemie* (vom griechischen σημειον: Zeichen, Signal) nennen; es beschäftigt sich mit der Chemie der molekularen Signalerzeugung, -verarbeitung, -fortpflanzung, -umwandlung und -detektion^[14].

3. Molekulare Funktionseinheiten

Molekulare Funktionseinheiten (devices) wurden als strukturell geordnete, funktionelle, supramolekulare, chemische Systeme definiert^[3]. Sie bestehen aus spezifischen Komponenten, die in geeigneter Weise angeordnet sind. Die *Funktion* eines solchen supramolekularen Systems ergibt sich aus der Summe der Einzelaktionen seiner Komponenten. Die Komponenten können beispielsweise photoaktiv, elektroaktiv oder ionoaktiv sein, wenn sie auf Photonen, Elektronen oder Ionen reagieren.

Molekulare Erkennung kann auf mehreren Ebenen eine Schlüsselrolle spielen: 1) beim Aufbau der molekularen Funktionseinheit aus ihren Komponenten; 2) bei ihrem Einbau in supramolekulare Ensembles; 3) beim selektiven Umgang mit bestimmten Spezies (z. B. Ionen); 4) bei der Antwort auf einen externen physikalischen oder chemischen Stimulus (z. B. Licht, Elektronen, Ionen, Moleküle), der die Funktionseinheit regelt und sie ein- oder ausschaltet; 5) bei der Festlegung des Charakters des erzeugten Signals oder der Signalumwandlung, die beeinflußt wird (Photon/Photon, Photon/Elektron, Elektron/Elektron, Elektron/Ion, Ion/Ion usw.).

Informationstragende Funktionseinheiten sind diejenigen molekularen und supramolekularen Systeme, die molekulare Erkennung zur Informations- und Signalverarbeitung nutzen können. Dies erfordert die Herstellung von Rezeptorkomponenten, die auf externe Stimuli reagieren können und die sich in molekulare Funktionseinheiten einbauen lassen. Wir haben uns mit verschiedenen Aspekten der Chemie der molekularen Funktionseinheiten befaßt, besonders mit dem grundlegenden Design sowie mit Prozessen, die durch molekulare Erkennung gesteuert werden. Dieser Aufsatz ist als Fortsetzung zu einem früheren in der *Angewandten Chemie* gedacht^[3].

3.1. Molekulare Photonik

Supramolekulare Systeme mit photoaktiven Komponenten können im Vergleich zu den Einzelkomponenten andere und mitunter völlig neuartige Eigenschaften aufweisen, d. h. es gibt eine *supramolekulare Photochemie*^[15–17]. In diesen photochemischen molekularen Funktionseinheiten können verschiedenartige Prozesse ablaufen – moduliert durch die Anordnung der Bausteine, die wiederum durch den ordnenden Rezeptor bestimmt wird: photoinduzierter Energietransport, Ladungstrennung durch Elektronen- oder Protonentransfer, Störung von optischen Übergängen und Polarisierbarkeit, Veränderung von Redoxpotentialen in Grund- und angeregten Zuständen, Photoregulierung von Bindungseigenschaften, selektive photochemische Reaktionen usw. Diese Prozesse können molekulare Erkennung voraussetzen und werden dann erst durch die selektive Bindung der beiden komplementären aktiven Komponenten ermöglicht, wie es für ein Zwei-Komponenten-System in Abbildung 1 gezeigt ist (siehe auch Abb. 10 in [3]).

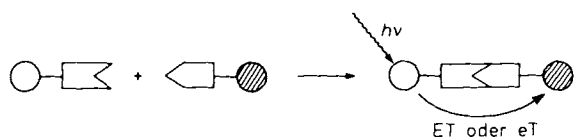


Abb. 1. Photochemische molekulare Funktionseinheit: Photochemische Prozesse wie Energietransfer (ET) und lichtinduzierter Elektronentransport (eT) können durch Assoziation von zwei (oder mehr) komplementären Einheiten eingeleitet werden, die jeweils eine notwendige Komponente zur Funktionseinheit beisteuern. Die komplementären Einheiten können so klein wie heterocyclische Basen oder so groß wie Antigen-Antikörper-Konjugate sein.

Prinzipiell erfordert die molekulare Photonik eine komplexe Anordnung und Anpassung der Komponenten in Raum, Energie und Zeit für die Erzeugung von optisch oder durch Elektronen, Protonen oder Ionen stimulierten Photosignalen.

3.1.1. Lichtumwandlung durch Energieübertragung

In jedem lumineszierenden System wird absorbiertes Licht in emittiertes Licht einer anderen Wellenlänge umgewandelt. Man würde aber gern die Einzelschritte in diesem Prozeß getrennt vollziehen unter Verwendung verschiedener Komponenten, die für einen vorgegebenen Zweck (Wellenlänge des absorbierten/emittierten Lichts, Dauer der Emission usw.) optimiert werden können. Dies ist bei einer molekularen Funktionseinheit zur Lichtumwandlung aus zwei Komponenten, einem *Lichtkollektor* (einer *Lichtantenne*) und einem *Emitter*, möglich. Zusätzlich muß ein effektiver *Energietransfer* zwischen den Komponenten gewährleistet sein. Eine derartige molekulare Funktionseinheit arbeitet also in drei Schritten: Absorption (A)-Energietransfer (ET)-Emission (E) (Abb. 2).

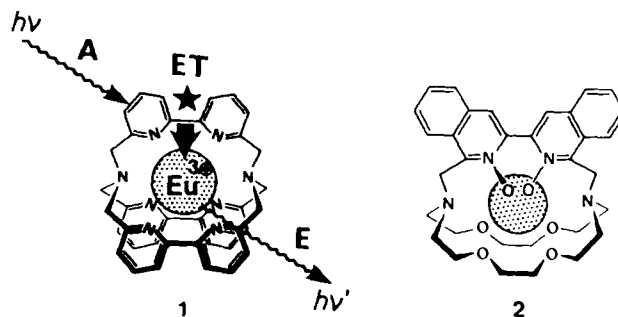
Abb. 2. Photochemische molekulare Funktionseinheit zur Lichtumwandlung aus zwei Komponenten: einem Lichtkollektor (auch Antenne; die lichtabsorbierenden Gruppen sind schraffiert) und einem Lichtemitter (gepunktet). Der Prozeß läuft in drei Stufen ab: Absorption (A), Energietransfer (ET) und Emission (E).

Hierzu eignen sich besonders Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptate mit makrobicyclischen Liganden, die Gruppen wie 2,2'-Bipyridin, Phenanthrolin^[18, 19], Bithiazol, Biimidazol, Bipyrimidin^[20], Biisochinolin^[21] und die davon abgeleiteten *N,N'*-Dioxide^[21, 22] als Lichtkollektoren enthalten. Diese Komplexe weisen eine einzigartige Kombination von Eigenschaften auf, die sich aus der Cryptatstruktur und aus der Art der emittierenden Spezies ergibt: Schutz des eingeschlossenen Ions vor Desaktivierung durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (Wasser), hohe thermodynamische Stabilität und kinetische Inertheit, viele absorbierende Gruppen, die für den Energietransfer geeignet sind, charak-

teristische lange Wellenlänge (für Eu^{III}) und langandauernde Emission.

Die starke Lumineszenz resultiert daraus, daß UV-Licht von den organischen Gruppen absorbiert und die Energie auf das eingeschlossene Lanthanoid-Kation übertragen wird, welches schließlich charakteristisches, sichtbares Licht emittiert^[16, 20–24]. Der dazugehörige A-ET-E-Prozeß ist für das Cryptat **1** illustriert.

Höhere Effizienz bei der Energieumwandlung und stärkere Lumineszenz findet man bei Europium-Cryptaten wie **2**^[21], die *N*-Oxid-Liganden enthalten^[22]. Im festen Zustand zeigt **1** eine besonders hohe Energieumwandlungseffizienz (ca. 60%)^[25]. Auch beim entsprechenden Tb^{III} -Cryptat ist

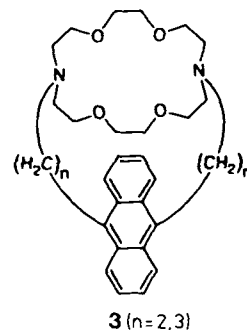


die Energieumwandlung bis zu etwa 100 K sehr effizient; bei höheren Temperaturen vermindern Energieverschiebung und Rückübertragung auf den Cryptanden die Intensität der Emission^[26]. Da die Art der Liganden die photophysikalischen Eigenschaften des Cryptats stark beeinflusst, sollte durch geeignete strukturelle Variation eine Feinabstimmung nach Wunsch möglich sein.

Photoaktive Cryptate sind als neuartige Lumineszenzstoffe interessant (sowohl in Lösung als auch im festen Zustand), aber auch als Marker für biologische Anwendungen mit besonders hohen Anforderungen (Lumineszenzmarker für monoklonale Antikörper, Oligonucleotide und Membrankomponenten, Cytofluorimetrie usw.). Man kann sich gekoppelte Kaskadensysteme vorstellen, die zu einem Energietransport über sehr lange Distanzen (very long range energy transfer, VLRET) in der Lage sind.

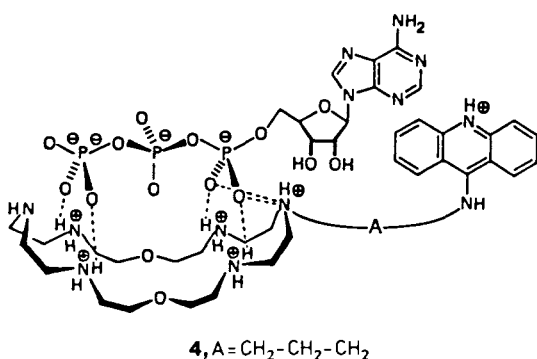
3.1.2. Ionenbindende Luminophore

Photosensitive Rezeptoren können auffällige Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften zeigen, wenn sie ein Substrat binden, wie sich durch Messung von Absorption oder Emission nachweisen läßt^[27]. Man kann sie als molekulare Funktionseinheiten für die *substratselektive optische Signalerzeugung* bezeichnen. In Cryptanden wie **3** ist die aus-



geprägte Fähigkeit zur Komplexbildung mit den Fluoreszenzeigenschaften der Anthracengruppe verknüpft. Diese ändern sich bei der Komplexbildung von Alkalimetall-Kationen oder bei Protonierung drastisch^[28].

Besonders interessant ist die beträchtliche Verstärkung der Fluoreszenz von Acridin, die auftritt, wenn Adenosintriphosphat an einen Rezeptor aus einem [24]N₆O₂-Makrocyclen mit lateraler Acridingruppe gebunden wird^[29]. In einem doppelten Erkennungsprozeß bindet sich der Triphosphatrest an den protonierten Makrocyclen, und die Adenintritt mit der Acridingruppe in Wechselwirkung (siehe 4).



Demgegenüber vermindert Guanosintriphosphat die Emission etwas. Folglich ist der Rezeptor eine empfindliche und selektive ATP-Sonde, die bei der Bindung von ATP ein Fluoreszenzsignal aussendet.

3.1.3. Photoinduzierter Elektronentransfer in photosensitiven Cryptanen

Die Bestrahlung einer molekularen Funktionseinheit aus Photosensibilisator(PS), Donor(D)- und Acceptorgruppen(A) kann einen Elektronentransfer induzieren (Ladungstrennung zu D⁺-PS-A⁻). Solche Prozesse werden wegen ihrer Bedeutung bei der Photosynthese und der Photokatalyse^[15a] sehr intensiv untersucht.

Wir haben uns auf die photoinduzierte Ladungstrennung bei makropolycyclischen Corezeptoren konzentriert, die sowohl eine photosensitive Porphyringruppe als auch Bindungsstellen für Silber(I)-Ionen als Acceptoren enthalten. Bei Bestrahlung geht ein Elektron vom Porphyrin auf Ag^I über, wobei ein Porphyrinium-Ion mit langer Halbwertszeit entsteht. Der Wirkungsgrad der Ladungstrennung ist bei diesen Corezeptoren viel höher als bei nichtverknüpften Modellverbindungen^[16, 30].

Systeme für die lichtinduzierte Elektronenübertragung eignen sich als Bestandteile von Funktionseinheiten für *Photonen-Elektronen-Umwandlungen*. Von besonderem Interesse sind Systeme, die Elektronen über eine lange Distanz übertragen können (siehe Kapitel 3.2.3), beispielsweise für photoelektronische Signale durch Membranen hindurch oder als Grundlage für einen elektronischen Schieberegister-Speicher auf molekularer Ebene^[41c].

3.1.4. Photoinduzierte Reaktionen in supramolekularen Systemen

Struktur und Konformation von Rezeptoren mit lichtempfindlichen Gruppen können lichtinduzierten Verände-

rungen unterliegen, die ihre Bindungseigenschaften so beeinflussen^[31a], daß ein Substrat aufgenommen oder freigesetzt wird. Es ergibt sich so ein Weg, mit einer molekularen Funktionseinheit zur *Photonen-Ionen-Umwandlung* lichtstimulierte Protonen- oder Ionensignale zu erzeugen (siehe auch Abschnitt 2.3).

Bei der Bindung des Substrats an den Rezeptor kann der Erkennungsprozeß den Verlauf der photochemischen Reaktion verändern und ihre Geschwindigkeit sowie die Art der Produkte beeinflussen. Beispielsweise verschiebt die Bindung von Hexacyanocobaltat(III) an makrocyclische Polyammoniumrezeptoren die Quantenausbeute der Photohydrolyse deutlich in Abhängigkeit von der Struktur^[32]. Weitere Photoreaktionen, deren Verlauf durch selektive Bindung variiert werden könnte, sind denkbar.

Auf diese Weise kommt die molekulare Erkennung in der Art oder der Bildungsgeschwindigkeit der Produkte zum Ausdruck und manifestiert sich in der Erzeugung eines spezifischen molekularen Signals.

3.1.5. Nichtlineare optische Effekte bei supramolekularen Systemen

Bei hochgradig polarisierbaren Molekülen kann man auffällige nichtlineare optische Effekte erwarten^[33]. Neuartige Effekte sollten auftreten, wenn man von der molekularen zur supramolekularen Ebene übergeht^[34]. Die Inkorporation in eine supramolekulare Anordnung kann die Eigenschaften eines Moleküls durch Ordnung und/oder Störung seiner elektronischen Struktur beeinflussen.

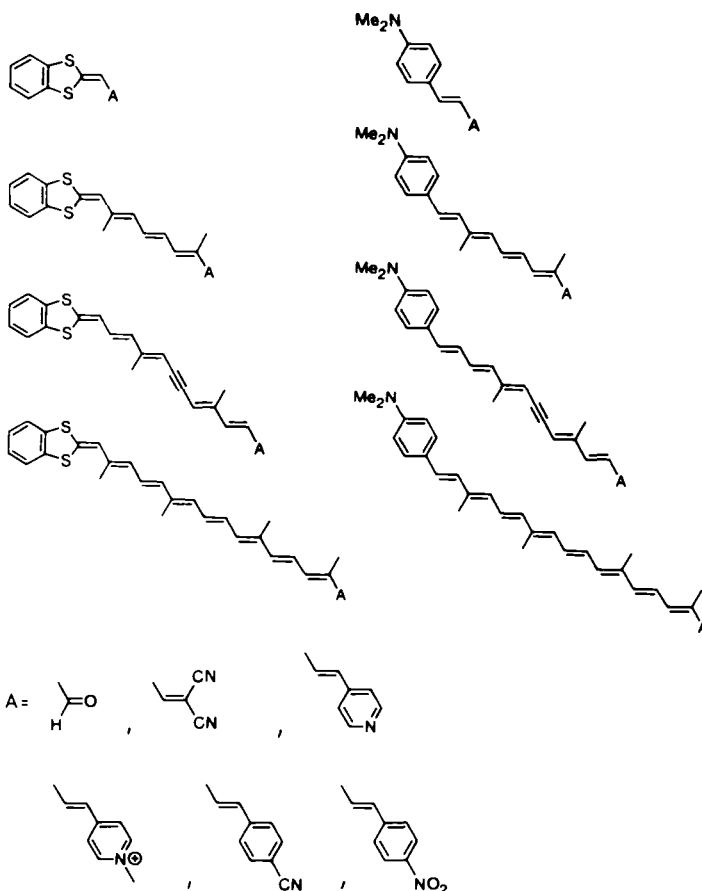


Abb. 3. Strukturen einiger Carotinoide mit Donor-Acceptor-Charakter D-C-A.

Sehr interessant sind kettenförmige Push-pull-Polyene mit einer Donorgruppe an einem und einer Acceptorgruppe am anderen Ende. Im Laufe unserer Untersuchungen an molekularen Drähten des Caroviologen-Typs (siehe unten) synthetisierten wir eine Reihe von Push-pull-Carotinoiden, um sie auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften hin zu prüfen. Diese stark polarisierbaren konjugierten Polyene können außerdem als polarisierte molekulare Drähte fungieren (Abb. 3). Als Pulver zeigen sie eine ausgeprägte Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG)^[35]. Die Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeiten in Lösung ergab außergewöhnlich große Werte für die länger-kettigen Verbindungen^[36]. Der Einschluß einer solchen Substanz in Langmuir-Blodgett-Filme führt zu geordneten Systemen, die für nichtlineare optische Studien von Interesse sind^[37].

Wenn man einen Rezeptor mit einer stark polarisierbaren Gruppe versieht, kann die Bindung des Substrats beträchtliche Störungen verursachen, so daß die molekulare Erkennung in ein nichtlineares optisches Signal umgewandelt wird. Solche auf molekularer Erkennung basierenden nichtlinearen optischen Sonden könnten von Polyenen wie in Abbildung 3 abgeleitet werden.

Wie bereits betont wurde, können alle bisher besprochenen photochemischen und photophysikalischen Abläufe mit Erkennungsprozessen gekoppelt werden. So entsteht das Gebiet der molekularen Photonik, das auf molekularer Erkennung beruht – mit der Möglichkeit, molekulare Information in Photosignale umzuwandeln.

3.2. Molekulare Elektronik

Molekulare Funktionseinheiten, die mit Elektronen operieren, sind die Grundelemente für die Umwandlung von molekularer Erkennung in elektrische Signale. So können Redox Eigenschaften durch eine Bindung strukturabhängig beeinflusst werden, z. B. bei der Komplexbildung von Hexacyanometallaten durch Polyammonium-Makrocyclen, bei der die Verschiebung des Redoxpotentials von der Bindungskonstante abhängt^[38]. Die molekulare Erkennung ist hier also elektrochemisch nachweisbar. Elektrochemische Effekte, die durch eine Rezeptor-Substrat-Bindung hervorgerufen werden, kennzeichnen die *supramolekulare Elektrochemie*.

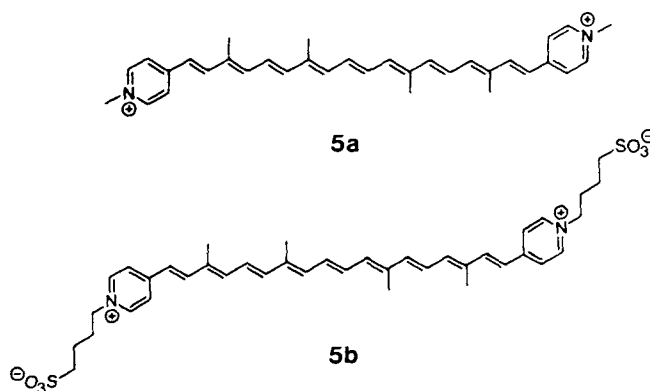
Der Möglichkeit, elektronische Funktionseinheiten auf molekularer Ebene zu entwerfen, hat man viel Interesse entgegengebracht (neuere Abhandlungen siehe z. B.^[39–41]). Hierzu sind mehrere Schritte nötig: Zunächst ist es erforderlich, ein Molekül, das die gewünschten Merkmale haben könnte, zu synthetisieren und seine Eigenschaften zu studieren. Der zweite Schritt ist, es in supramolekulare Systeme wie Membranen oder andere geordnete Strukturen einzufügen und zu untersuchen, ob das resultierende System die gesuchten Eigenschaften aufweist. Der dritte Schritt ist die Verbindung der Grundeinheit mit anderen Komponenten, um sie über Relais-Moleküle oder ein externes physikalisches Signal ansprechen zu können. Natürlich kann das Ziel, molekulare elektronische Schaltkreise zu entwerfen, zu vielfältigen Erkenntnissen führen. Zumindest aber werden sich neue Fragen nach dem Umgang mit derartigen Systemen stellen. Es ist wahrscheinlich verfrüht, die Wege zu diesem Ziel detailliert aufzeigen zu wollen, besonders, wenn man bedenkt, daß sich das Ziel selbst aufgrund neuer Erkenntnisse stets wandeln kann.

Man hat erwogen, molekulare Gleichrichter, Transistoren, Schalter und Photodioden zu entwickeln, und einige der dazu erforderlichen Eigenschaften finden sich z. B. in Metallkomplexen und D-PS-A-Systemen (siehe oben), bei denen photoinduziert Ladungen im isolierten Molekül getrennt werden^[15a].

3.2.1. Caroviologene als molekulare Drähte

Unter den verschiedenen elektronischen Funktionseinheiten ist der *molekulare Draht* sehr wichtig, ein Verbindungsstück, das den Elektronenfluß zwischen den einzelnen Teilen eines molekularen elektronischen Schaltkreises ermöglicht.

Unser erster Ansatz zur Herstellung molekularer Drähte basierte auf den *Caroviologen* CV²⁺, in denen die strukturellen Merkmale der Carotinoide mit den Redox Eigenschaften von Methylviologen kombiniert sind: Es handelt sich um lange, konjugierte Polyenkette mit Pyridiniumgruppen an jedem Ende. Solche Substanzen (z. B. **5a**) konnten membrandurchspannend in Vesikel aus Dihexadecylphosphat (DHDP) inkorporiert werden^[42].



Die Orientierung der Caroviologene in Lipidmembranen wurde über Messungen des linearen Dichroismus an unterschiedlich langen Derivaten bestimmt, die gelöst in verschiedenen dicken lyotropen lamellaren Phasen zwischen Quarzplatten untersucht wurden. Die erhaltenen Orientierungsparameter wiesen auf eine membrandurchspannende Einlagerung bei solchen Caroviologen hin, die in ihrer Länge mit der Dicke der Doppelschicht der Membran vergleichbar waren^[43].

Experimente zur Elektronenübertragung mit dem anfänglichen CV²⁺/DHDP-Vesikel-System verliefen unbefriedigend. Möglicherweise beeinträchtigt die hohe negative Ladung an den Membranoberflächen den Elektronentransport und verändert das Redoxpotential des eingelagerten CV²⁺. Deshalb wurden zwitterionische Caroviologene wie **5b** hergestellt^[44] und in Phospholipid-Vesikel eingelagert^[45]. Versuche zum Nachweis des Elektronentransfers zwischen einer äußeren reduzierenden und einer inneren oxidierenden Phase (Abb. 4) wurden mit wenig eingelagertem Caroviologen durchgeführt, um den Effekt weniger Moleküle pro Vesikel zu ermitteln^[45]. Die Reduktion von internem Hexacyanoferrat(III) zu Hexacyanoferrat(II) wurde um einen Faktor von etwa 4 beschleunigt – ein deutlicher Nachweis für einen Elektronentransfer. Unter denselben Bedingungen war keine oder nur sehr geringe Reaktionsbeschleunigung durch lipophile Viologene nachweisbar.

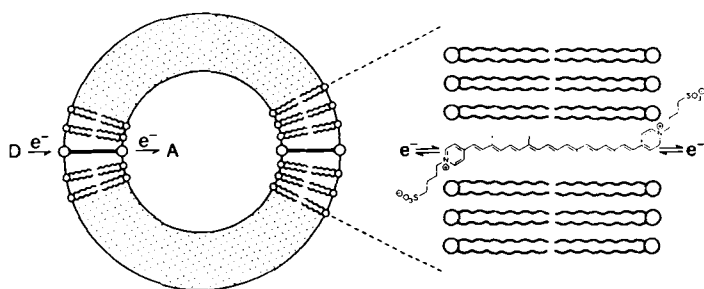


Abb. 4. Schematische Darstellung des Elektronentransfers durch eine Membran von einem Reduktionsmittel D (wie Natriumdithionit) zu einem Oxidationsmittel A (wie Kaliumhexacyanoferrat(III)) über ein zwitterionisches Caroviologen wie **5b**, das in die Membrandoppelschicht eines Phospholipid-Vesikels eingelagert ist.

Die Caroviologene sind also funktionierende molekulare Drähte in einem supramolekularen System. Die Einlagerung in schwarzen Lipid-Doppelschichtmembranen (black lipid bilayer membranes, BLMs) sollte eine weitere Erforschung der Elektronentransfereigenschaften der Caroviologene ermöglichen^[46]. Darüber hinaus sind auch andere Wege zu molekularen Drähten denkbar (siehe unten).

3.2.2. Polarisierte molekulare Drähte

Ketten mit konjugierten Doppelbindungen und einem Acceptor an einem und einem Donor am anderen Ende (push-pull-substituierte Polyene) sind polarisierte molekulare Drähte, die vorzugsweise Elektronen in eine Richtung transportieren und sich wie *Gleichrichter* verhalten.

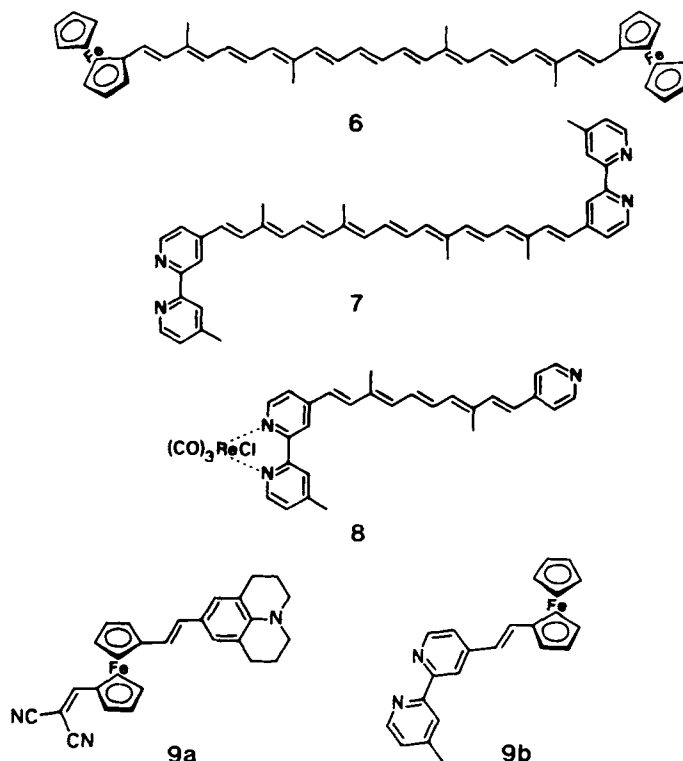
Solche Systeme – Donor-Acceptor-Carotinoide (siehe Abb. 3) – haben bemerkenswerte nichtlineare optische Eigenschaften als Pulver^[35], in Lösung^[36] und in Langmuir-Blodgett-Filmen^[37] (siehe oben). Elektronentransport-Experimente an Vesikeln mit derartigen eingelagerten Systemen könnten zur Entdeckung einer gerichteten Leitfähigkeit führen.

3.2.3. Modifizierte und schaltbare molekulare Drähte

Modifikationen am ursprünglichen molekularen Draht des CV²⁺-Typs können an den Endgruppen und/oder an der Polyenkette ansetzen. Die Carotinoidkette könnte beispielsweise gegen erweiterte Farbstoffsysteme, Oligopyrrole oder Oligothiophene ausgetauscht werden oder gegen Ketten von Redoxsystemen, an denen Elektronen „entlanghüpfen“ können.

Wir haben zuerst die Endgruppen variiert und Carotinoidketten mit Ferrocen, 2,2'-Bipyridin sowie Pyridin als Endgruppen hergestellt (z. B. **6**, **7**). Metallkomplexe wie **8** waren ebenfalls zugänglich^[47a]. In diesen molekularen Drähten vom Metallo-carotinoid-Typ sind die elektro- und photochemischen Eigenschaften von Metallkomplexen mit den Eigenschaften der langen konjugierten Carotinoidketten verknüpft. Somit wird ein Weg zu Systemen eröffnet, die elektronen- oder lichtinduziert Elektronen über eine sehr weite Distanz transportieren können (very long range electron transfer, VLReT)^[48]. Die redoxaktive Ferroceneinheit konnte außerdem in ein konjugiertes System vom Donor-Acceptor-Typ eingeführt werden (vgl. **9a**, **b** und Metallkomplexe davon), wo sie als Donorzentrum oder Redoxschalter fungiert^[47b]. Diese Verbindungsklassen enthalten also elek-

tro- oder photosensitive Schalter am Ende oder innerhalb der konjugierten Kette und können als *schaltbare molekulare Drähte* betrachtet werden, die auf externe Stimuli reagieren.



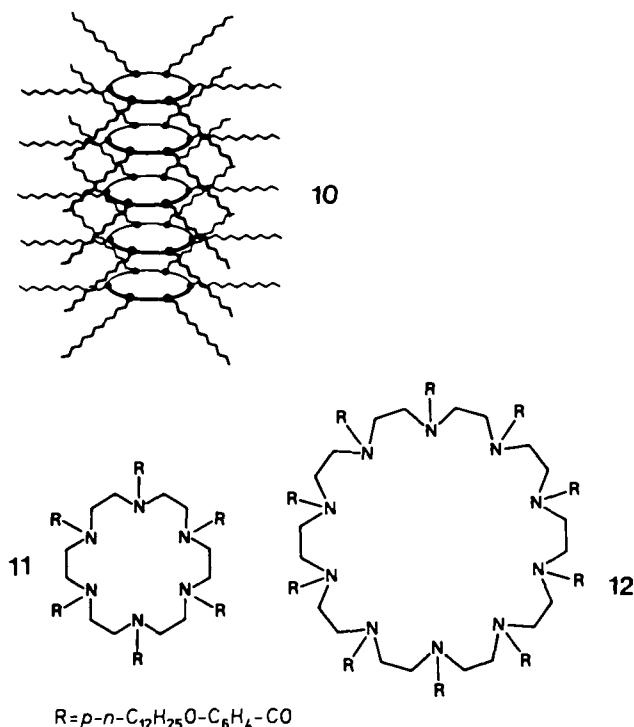
3.3. Molekulare Funktionseinheiten, die auf Ionen reagieren (molekulare Ionik)

Die gewaltige Datenmenge, die sich durch selektive Bindung von Ionen an eine Vielzahl von Liganden und über selektiven Ionentransport mit zahlreichen Carriern ergibt, kann als Basis für den Entwurf von molekularen Funktionseinheiten, die auf Ionen reagieren, dienen. Die beteiligte molekulare Erkennung kann direkten Bezug zur Informations- und Signalverarbeitung durch Ionen haben, wie es in der Biologie der Fall ist. Ionenrezeptoren mit licht- oder redoxempfindlichen Gruppen^[31] sind durch Licht oder Elektronen schaltbare Komponenten, die auf externe physikalische Stimuli reagieren und beispielsweise photoionische Pulse erzeugen können^[49]. Es wurden Funktionseinheiten entwickelt, die auf Ionenbindung und -transport beruhen^[50]. Aufbauend auf unseren Arbeiten über die Ionenbindung haben wir intensiv den Ionentransport durch mobile Carrier untersucht und uns auch mit seiner Steuerung durch Kopplung an Symport- oder Antiportprozesse und an physikalische oder chemische Gradienten beschäftigt^[51].

Außer mit mobilen Carriern ist Ionentransport auch mit selektiven Ionenkanälen möglich. Über solche membran-durchspannenden Kanäle liegen kaum Untersuchungen vor – wahrscheinlich wegen der Größe der beteiligten Systeme, obwohl den biologischen Transport wohl hauptsächlich Ionenkanäle übernehmen. Wir haben mehrere Wege zum Entwurf von Ionenkanälen und von ionensensitiven Membransystemen beschritten.

3.3.1. Tubuläre Mesophasen

Ein Stapel von Makrocyclen ergibt ein molekulares Rohr, durch das Ionen fließen können, wie an einem Festkörpermodell gezeigt wurde^[52]. Weil sich in Flüssigkristallen diskotische Moleküle spontan axial zu Säulen stapeln können, schien es naheliegend, daß axiale Stapel ringförmiger Moleküle molekulare Röhren wie **10** ergeben sollten, wenn sie ähnliche Phasen bilden. Makrocyclische Polyamine mit geeigneten Seitenketten wie **11** und **12** ordnen sich tatsächlich



in der Mesophase zu tubulären Stapeln von Makrocyclen^[53]. Während die gegenwärtig benutzten Makrocyclen für die Ionenbindung nicht sehr geeignet sind, könnte eine weitere Entwicklung zu phasen(temperatur)abhängigen Ionenkanälen führen.

3.3.2. Monoschichten, die auf Ionen reagieren

Bei der Ansammlung von Makrocyclen mit lipophilen Seitenketten an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser könnten Langmuir-Monoschichten entstehen, die auf Ionen reagieren. Tatsächlich bilden die Makrocyclen **11** und **12** solche monomolekularen Filme^[53b, 54]. Ein Vergleich der gemessenen Filmoberfläche mit Molekülmodellen legt nahe, daß die Makrocyclen flach auf der Wasseroberfläche liegen, während die aliphatischen Ketten senkrecht aus dem Wasser ragen (Abb. 5)^[54]. Solche Monoschichten sollten selektiv mit Ionen aus der darunterliegenden Phase in Wechselwirkung treten können. Dies ließ sich an Monoschichten aus Calixaren-Derivaten nachweisen^[55].

Verschiedenartige Neuentwicklungen sind vorstellbar, z. B. könnten monomolekulare Filme zur molekularen Erkennung an Grenzflächen (beispielsweise von Bedeutung für einen selektiven Nachweis) entwickelt werden oder ionenbindende elektro- oder photoaktive Schichten.

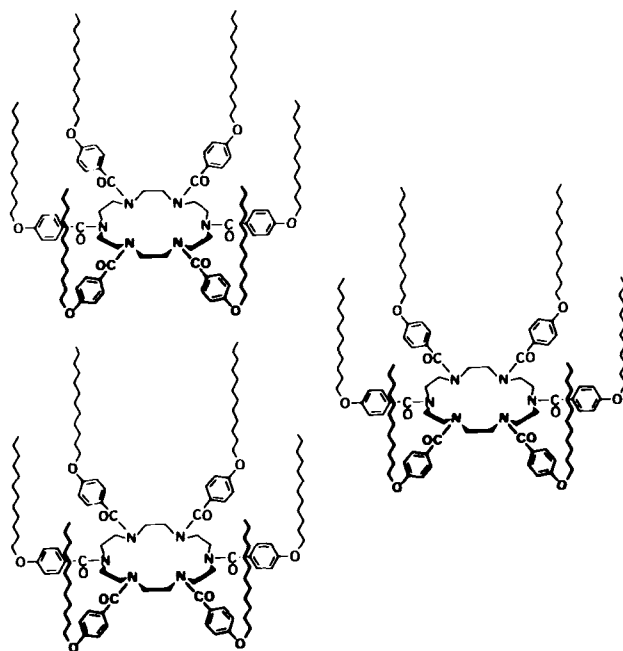


Abb. 5. Schematische Darstellung der Anordnung des Makrocyclen **11** in einem komprimierten Film an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Die aliphatischen Ketten sind ganz ausgestreckt abgebildet, obwohl sie etwas verknäult sein können.

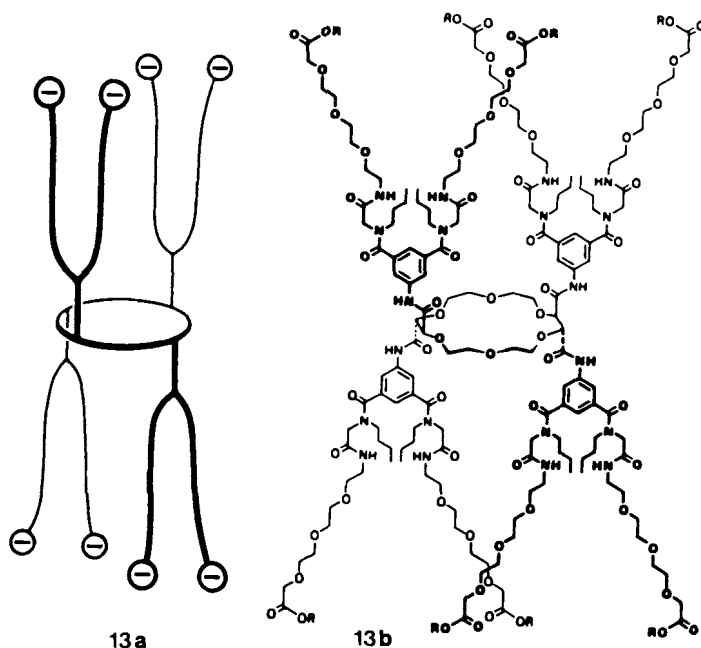
3.3.3. „Chundles“ als molekulare Kanäle

Man kann einen Kanal auch durch ein Bündel von membrandurchspannenden Ketten verwirklichen, das entweder durch die spontane Assoziation einzelner Moleküle entsteht (wie beim polymolekularen Kanal, den das Peptid Alamethicin bildet^[56–58]) oder dadurch, daß man mehrere Ketten an eine Trägereinheit knüpft. So dient in **13a** ein polyfunktionaler Makrocyclen als ordnender Kern des Systems. Dies kann man als „Chundle“-Ansatz zu einem membrandurchspannenden Kanal (channel), bestehend aus einem Bündel (bundle) von Ketten, bezeichnen. Für ein derartiges System sind drei Hauptmerkmale nötig: 1) zwei Kettenbündel, die jeweils lang genug sind, um die halbe Membrandoppelschicht zu durchdringen, 2) ein zentraler Ring, der als Träger für die beiden Bündel sowie zur Substratselektion dient, 3) terminale polare Gruppen, um das Molekül membrandurchspannend in den Grenzflächen zu verankern.

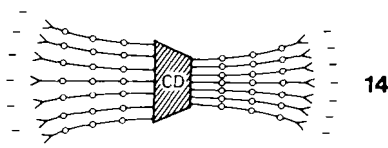
Mit **13b** konnte ein derartiges Chundle realisiert werden^[59], das folgende wünschenswerte Eigenschaften zeigt: 1) Der funktionalisierte Makrocyclen kann selektiv Metallkationen binden. 2) Zwei axial angeordnete Bündel von je vier sauerstofftragenden Ketten können als Bindungsstellen für Metall-Kationen fungieren; sie geben dem Molekül eine zum Überbrücken einer üblichen Lipidmembran ausreichende Länge. Die Gesamtlänge mit den Ketten im gestreckten Zustand wird auf etwa 45–50 Å geschätzt. 3) Die acht terminalen Carboxylatgruppen ermöglichen die Verankerung an Wasser/Membran-Grenzflächen und das Durchspannen der Membran ebenso wie gegebenenfalls die Kopplung an Protonengradienten.

Das Octacarboxylat **13b** ließ sich in Modell-Doppelschichtmembranen einlagern^[60]. Über Synthese und Eigenschaften verwandter Verbindungen mit einem ähnlichen makrocyclischen Kern wurde berichtet^[61]. Gegenwärtige Un-

tersuchungen sollen klären, ob **13b** sich wie ein Kationen-Kanal verhält. Möglicherweise sind strukturelle Modifikationen erforderlich. Besonders der Charakter des zentralen Rings sollte für einen schnellen und selektiven Ionenfluß bedeutend sein. Das Alamethicin-Bündel enthält einen zentralen Ring aus wasserstoffbrückegebundenen Glutaminresten^[57], der viel größer ist als der Makrocyclus in **13b**. Deshalb könnte es nötig werden, letzteren zu erweitern.



Aus diesem Grund fiel bei einem zweiten Chundle die Wahl auf einen viel umfangreicheren Kern: β -Cyclodextrin (β -CD) hat einen Hohlraumdurchmesser von 6 Å. Durch selektive Verknüpfung mit Oligoethylenoxy-Einheiten (die beispielsweise am Ende Carboxylgruppen tragen) sollte eine Substanz zugänglich sein, wie sie in **14** schematisch abgebildet ist^[62]. Ein derartiges sehr großes Molekül mit sieben Ketten auf jeder Seite des starren β -CD-Kerns wurde hergestellt^[63]. Die Verbindung ist schon wegen ihrer Ausmaße interessant, denn ihr Innenraum und die Ketten repräsentieren gewissermaßen ein *molekulares Vesikel*.



Dieses β -CD-Bündel könnte wegen seiner ungleichmäßigen Form als orientierte membrandurchspannende molekulare Funktionseinheit dienen. Seine Transportselektivität könnte der des Kanals eines Acetylcholin-Rezeptors ähneln. Die detaillierte Untersuchung dieses und anderer β -CD-Derivate wird grundlegende Erkenntnisse über Handhabung und Eigenschaften sehr großer funktioneller molekularer Systeme erbringen. Unabhängig davon, ob Chundles tatsächlich als Ionenkanäle fungieren können, sollten sie doch zur Überprüfung von Ansätzen für die Entwicklung von Kanä-

len und für den Umgang mit selektiver Ionenleitung nützlich sein.

Der Einbau molekularer Funktionseinheiten, die auf Ionen reagieren, in unterstützende Strukturen (wie Membranen, Schichten, Filme) soll die Erkundung ihrer Funktionen und ihrer Fähigkeit, ionische Signale zu erzeugen, ermöglichen. Die Steuerung des Ionenflusses, die Anwendung als Ionenschalter und die Kupplung mit anderen Komponenten wird weitere strukturelle Modifikationen erfordern.

4. Molekulare Erkennung und Selbstorganisation: programmierte molekulare Systeme

Die Supramolekulare Chemie hat sich bisher auf mehr oder weniger stark präorganisierte^[4, 10], synthetische molekulare Rezeptoren für Erkennungs-, Katalyse- und Transportprozesse gestützt. Geht man über *präorganisierte* Systeme hinaus, kann man auch *selbstorganisierende Systeme* entwerfen, die sich *spontan* unter bestimmten Bedingungen selbst aus ihren Komponenten zusammensetzen^[13b]. Es handelt sich hierbei um das *geplante* Zusammensetzen zu einer genau definierten supramolekularen Spezies, im Gegensatz zu der spontanen Bildung von molekularen Schichten, Filmen, Membranen usw. (siehe z. B. Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2)^[64–66]. (Das schlichte *Zusammenlagern* (self assembly) von molekularen Bausteinen erfordert das Wirksamwerden von bindenden Kräften, die *Selbstorganisation* benötigt darüber hinaus Information). Die *Information* und der Algorithmus (die Aufbauregeln), nach denen dieser Vorgang abläuft, müssen in den Komponenten gespeichert sein und durch selektive molekulare Wechselwirkungen umgesetzt werden. Man kann diese Systeme folglich als *programmierte molekulare und supramolekulare Systeme*^[67] bezeichnen, die geordnete Einheiten nach einem definierten Plan erzeugen, der auf molekularer Erkennung beruht^[68]. Selbstorganisation ist ein grundlegendes Merkmal der Supramolekularen Chemie, weil sie sich auf intermolekulare Wechselwirkungen gründet, während die Präorganisation auf kovalente Bindungen zurückgeht. Es wäre anzumerken, daß es sich letztlich um einen (nichtkovalenten) Replikationsprozeß auf supramolekularer Ebene handelt.

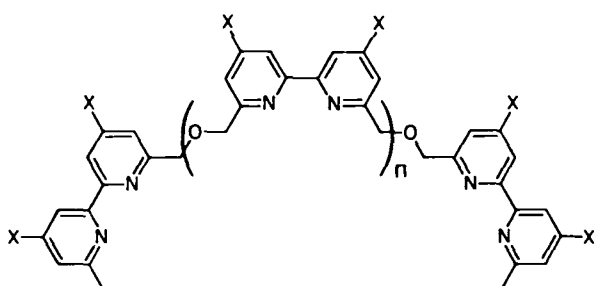
Die Selbstorganisation kann in Lösung, in flüssigkristalliner Phase oder im festen Zustand ablaufen, und mehrere Wechselwirkungen können dabei eine Rolle spielen: Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und Donor-Acceptor-Wechselwirkungen sowie Metall-Ionen-Koordination als wesentliche Kräfte zwischen den Komponenten, ferner („solvophobe“) Lösungsmittelleffekte. Zur Selbstorganisation sind Untereinheiten mit vielen Bindungsstellen erforderlich, wie sie in polytopen Corezeptoren vorhanden sind. Der Ordnungsprozeß kann eine positive Kooperativität zeigen und so zu molekularen Funktionseinheiten zur Verstärkung (*molekularen Verstärkern*) führen, wenn nach der Initiierung die folgenden Schritte des Ordnungsprozesses erleichtert sind. Dies kann bei polytopen Corezeptoren der Fall sein, bei denen Wechselwirkungen zwischen den vielen Untereinheiten oder zwischen diesen und Substrat bei jedem Assoziationsschritt jeweils den nächsten vorbereiten^[3]. Diese Kooperativität hat auch einige Merkmale eines *Fehlerfilters*.

Zahlreiche biologische supramolekulare Strukturen entstehen durch spontanen Selbstaufbau, z. B. Doppelhelices bei den Nucleinsäuren^[69], virale Proteinhüllen^[70] und Multiproteinkomplexe^[71]. Wir haben mehrere Wege zur Selbstorganisation studiert: 1) die Bildung von Metallkomplexen mit Doppelhelixstruktur, den *Helicaten*, aus zwei Oligobipyridin-Strängen und geeigneten Metall-Ionen, 2) die Erzeugung von Mesophasen und flüssigkristallinen Polymeren von supramolekularem Charakter aus komplementären Komponenten, 3) die durch molekulare Erkennung gesteuerte Bildung geordneter Festkörperstrukturen.

4.1. Selbstorganisation bei Metallkomplexen mit Doppelhelixstruktur: Helicate und Desoxyribonucleohelicate (DNH)

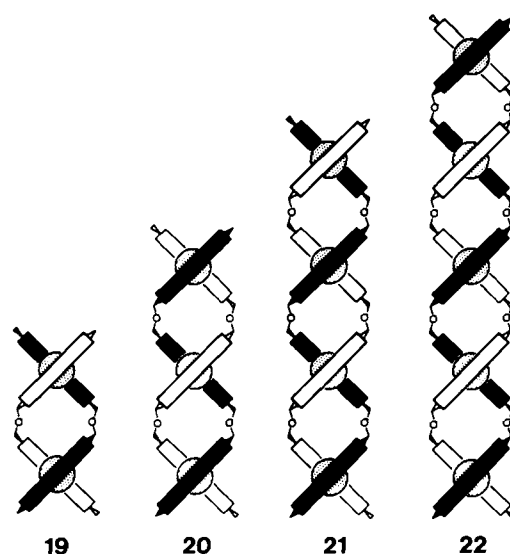
Selbstorganisation kann in kettenförmigen Liganden mit sich wiederholenden Sequenzen auftreten, in acyclischen Co-rezeptoren mit mehreren identisch bindenden linear angeordneten Untereinheiten, wenn die Substratbindung an eine Bindungsstelle mit der Bindung an andere Stellen gekoppelt ist, so daß eine vollständige Besetzung der Bindungsstellen nur bei einer definierten endgültigen Struktur des Systems möglich ist.

Dies ist bei den Liganden **15**–**18** der Fall, die zwei bis fünf bpy-Gruppen enthalten. In Gegenwart von Cu^I-Ionen ent-

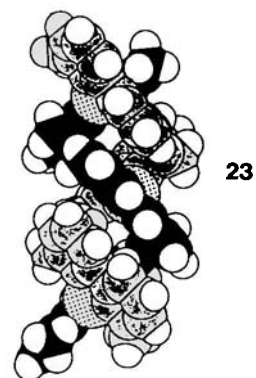


	X=H	X=COOR oder CONR ₂
n=0	15	24
n=1	16	25
n=2	17	26
n=3	18	27

stehen durch spontane Selbstorganisation *doppelsträngige Helicate ds-H*, in denen zwei Ligandenstränge wie in einer Doppelhelix umeinander gewickelt sind, die durch Cu^I-Ionen zusammengehalten werden^[72–74]. Auf diese Weise wurden die Di- bis Pentahelicate **19**–**22** hergestellt. Die Doppelhelixstruktur wurde durch Kristallstrukturanalysen von **19**^[75] und **20**^[73] und spektrometrisch ermittelt. Sie ergibt sich aus der pseudo-tetraedrischen Koordination jedes Cu(bpy)₂⁺-Zentrums und aus dem Aufbau der Liganden, der die Metallbindung an nur einen Strang benachteiligt. Diese beiden Merkmale sind sowohl für den Erkennungsprozeß (den Algorithmus) als auch für das molekulare sterische „Programm“ entscheidend, das zur Bevorzugung der Doppelhelixstruktur führt. Nur Metall-Ionen mit der richtigen Koordinationsfähigkeit bezüglich bpy können solche doppelsträngigen Helicate ergeben. Auch Ag^I eignet sich zur Bildung von Tri-, Tetra- und Pentahelicaten, wie durch Kristall-



strukturanalyse des Silbertrihelicates **23** nachgewiesen wurde^[76]. Darüber hinaus liefern auch analoge Oligobipyridine mit zwei oder drei bpy-Einheiten, die durch CH₂CH₂-Gruppen getrennt sind, entsprechende Cu^I-Helicate^[77]. Es ist zu



erwarten, daß die Bildung doppelsträngiger Helicate nur eine geringe Variation von Koordination und Struktur zuläßt. Abbildung 6 zeigt ein Molekülmodell des Pentahelicates **22**.

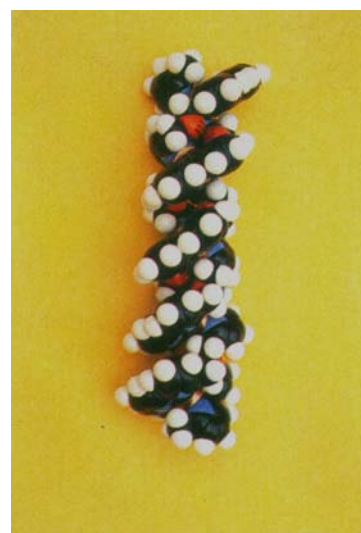


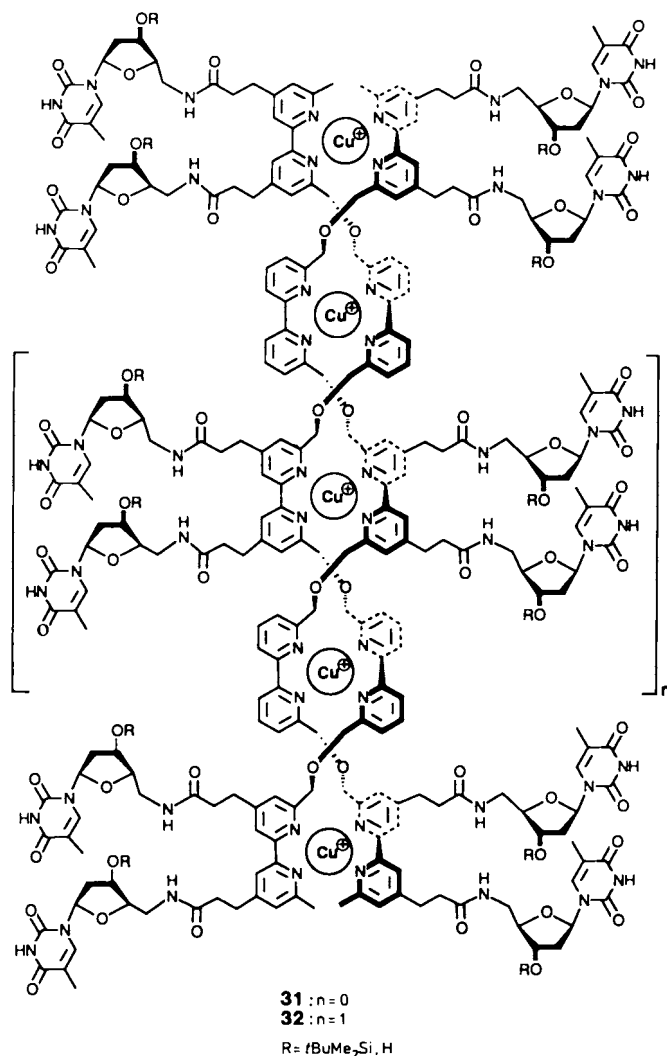
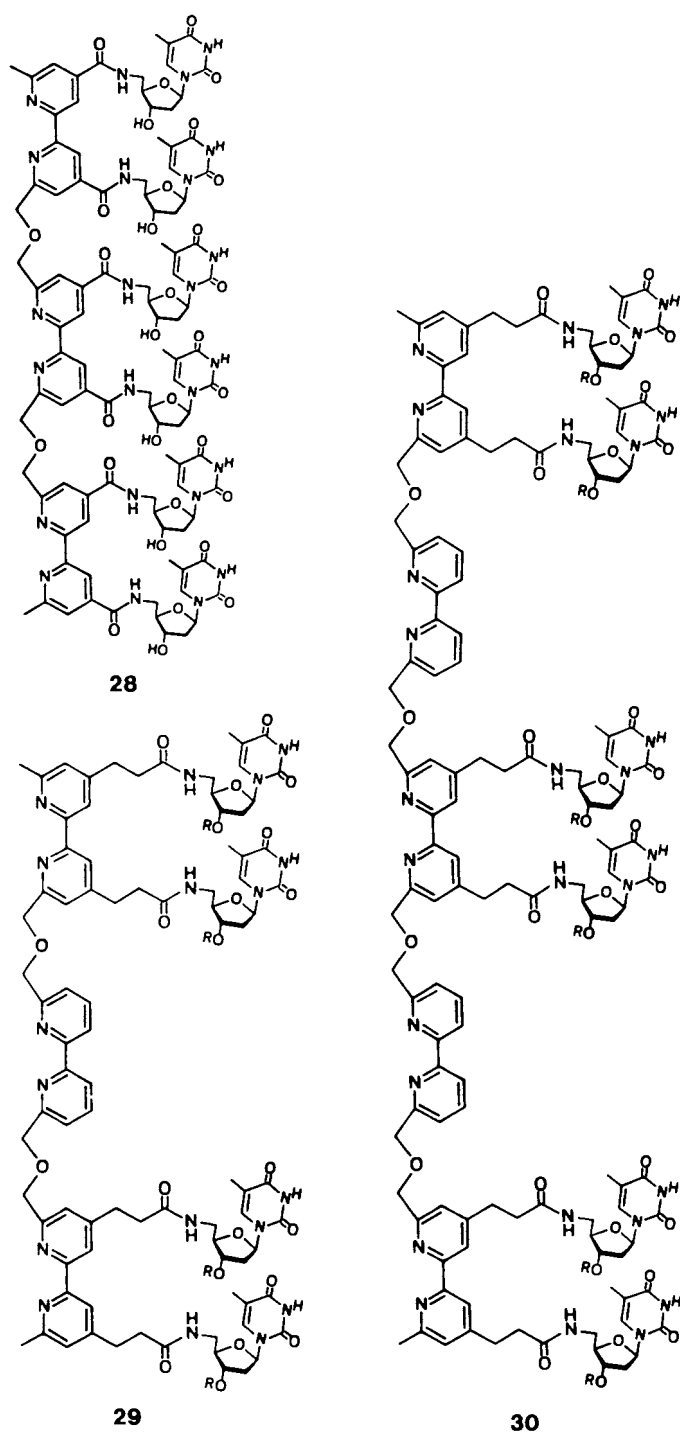
Abb. 6. Molekülmodell des Pentahelicates **22**, das sich durch Selbstorganisation aus zwei Oligobipyridin-Liganden **18** und fünf Cu^I-Kationen bildet.

Besonders interessant sind Befunde, nach denen die Helicate unter *positiver Kooperativität* entstehen^[73, 78] und nach denen ein gegebener Ligand unter *Selbsterkennung*^[73] die Doppelhelix vorzugsweise mit einem identischen Strang bildet, wenn eine Mischung von Liganden verwendet wird.

Die spontan erzeugte Doppelhelix kann man als *Grundgerüst* verwenden, um Substituenten an den bpy-Gruppen definiert im Raum anzuordnen. Bisher wurden die Stränge **24**–**27** (siehe oben) mit Substituenten in 4,4'-Position der bpy-Gruppen synthetisiert^[79].

Sehr attraktiv erschien die Möglichkeit, Nucleoside anzuknüpfen, wie es zum Beispiel beim Hexathymidin **28** sowie bei den verlängerten, alternierenden Strängen **29** und **30** verwirklicht wurde^[80]. Diese Verbindungen sind *künstliche Oli-*

gonucleoside, die mit natürlichen Polynucleotiden oder Nucleinsäuren wechselwirken könnten. Bei der Behandlung mit Cu^I ergaben **29** und **30** die Doppelhelixkomplexe **31** bzw. **32**, Analoga der doppelsträngigen Nucleinsäuren mit nach außen gekehrten Basen, die man als *Desoxyribonucleohelicate* (DNH) bezeichnen kann^[80]. Da diese Systeme positiv gela-



den sind und Basen mit der Fähigkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen an der Peripherie tragen, kann man erwarten, daß sie sowohl an einzel- als auch an doppelsträngige Nucleinsäuren binden, wobei gemischte, natürlich-künstliche, drei- bzw. viersträngige Spezies entstehen sollten^[81]. Bei solchen Interaktionen könnten Selektivitäten auftreten, die von der Form der DNHs und von den Thymidinsgruppen bestimmt werden. Die DNH-Moleküle **31** und **32** mit nach außen gerichteten Erkennungsstellen sind polytope Varianten von Exorezeptoren des Metallonucleat-Typs^[3]. Abbildung 7 zeigt Molekülmodelle des Desoxyribonucleo-Trihelicates **31** (oben) und seines Pentahelicate-Analogons **32** (unten).

Natürlich können auch zahlreiche andere Einheiten durch Helicate geordnet werden, um so Gruppen zusammenzubringen, die beispielsweise Fähigkeiten zum Energietransport, Elektronentransport oder zur spezifischen Ionenbindung beisteuern.

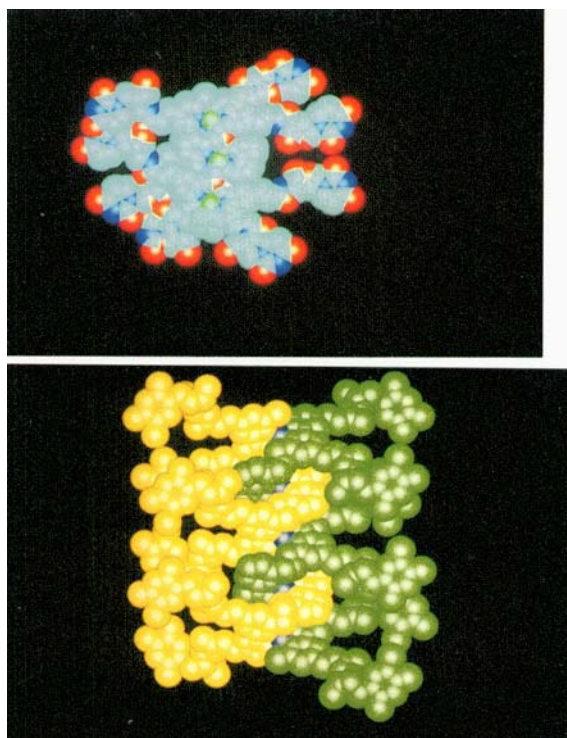


Abb. 7. Oben: Computerdarstellung des Desoxyribonucleo-Trihelicats 31, das sich durch Selbstorganisation aus zwei Tetrathymidin-Tribipyridin-Strängen 29 und drei Cu^+ -Kationen bildet. Die Verteilung der Seitenketten ist willkürlich. Unten: Molekülmodell des analogen Pentahelicats.

Schließlich kann man feststellen, daß das Dihelicat 19 in mancher Hinsicht an die beiden homochiralen Komponenten erinnert, die bei der „Coupe du Roi“ entstehen (Abb. 8 oben)^[82], wie in einer Skulptur von *Max Bill* zu sehen ist (Abb. 8 unten). Auch der ästhetische Reiz der Doppelhelix hat vielfache Beachtung gefunden (Abb. 9)!

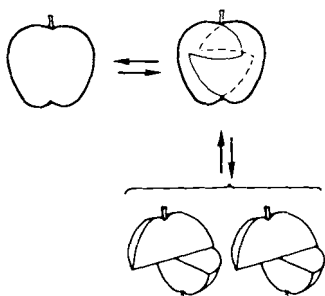


Abb. 8. Oben: Die „Coupe du Roi“ oder wie man einen Apfel in zwei homochirale Komponenten derselben Helicität [82] zerteilt, in Analogie zum Dihelicat 19. Unten: Eine Komponente der „Coupe du Roi“, dargestellt vom Bildhauer *Max Bill*.



Abb. 9. Eine Doppelhelix an der Kathedrale von Ferrara (Bild von *F. Scandola*).

4.2. Durch molekulare Erkennung gesteuerte Bildung geordneter Phasen

Molekulare Prozesse können in einem Material auffällige Veränderungen induzieren. Beispielsweise könnten Wechselwirkungen zwischen Molekülen, die an sich nicht mesogen sind, zu einer supramolekularen Spezies mit flüssigkristallinem Verhalten führen. In diesem Fall wäre es denkbar, selektive Wechselwirkungen auszunutzen, so daß das mesogene Übermolekül nur aus komplementären Komponenten entstehen kann. Dies wäre dann ein *makroskopischer Ausdruck molekularer Erkennung*: Der Erkennungsprozeß auf molekularer Ebene würde makroskopisch durch die Induktion einer mesomorphen Phase sichtbar. Diese Phase könnte man als supramolekular und „informiert“ bezeichnen, da sie durch die molekulare Information in ihren Komponenten hervorgerufen wird. Derartige Mesophasen flüssigkristalliner Polymere aus komplementären Komponenten konnten verwirklicht werden.

4.2.1. Mesophaseninduktion durch Assoziation komplementärer Komponenten

Am häufigsten werden thermotrope Flüssigkristalle von Molekülen mit einem starren Kern und beweglichen terminalen Ketten gebildet. Man kann sich nun vorstellen, den Kern in komplementäre Hälften ϵ und \exists zu spalten, deren Assoziation das mesogene Übermolekül erzeugen würde, wie schematisch in Abbildung 10 angedeutet.

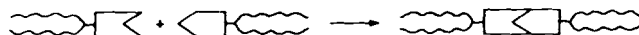
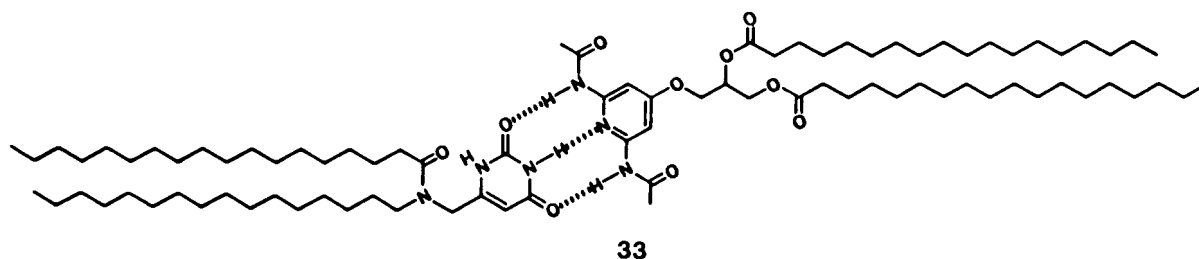


Abb. 10. Bildung eines mesogenen Übermoleküls aus zwei komplementären Komponenten.

Dieses Konzept wurde mit Derivaten der komplementären Heterocyklen 2,6-Diaminopyridin und Uracil realisiert, die lange aliphatische Ketten tragen^[83]. Während die reinen Verbindungen keine Flüssigkristalle bilden, ergaben 1:1-Mischungen eine metastabile Mesophase aus säulenförmigen hexagonalen Einheiten: Aus den komplementären Komponenten ist über eine durch molekulare Erkennung gesteuerte Assoziation das mesomorphe Übermolekül 33 entstanden.



33

Zahlreiche Erweiterungen wie die Variation des zentralen Kerns oder der Einbau elektro- oder lichtempfindlicher Gruppen sind denkbar. Diese Spezies könnten als Detektoren dienen, und das Prinzip könnte auf biologische Systeme der molekularen Erkennung ausgedehnt werden.

4.2.2. Selbstorganisation supramolekularer flüssigkristalliner „Polymere“ aus komplementären Komponenten

Wenn zwei (oder mehr) komplementäre Einheiten ϵ und \varnothing an einem Templat T fixiert werden, kann die Mischung von $T\epsilon$ mit dem komplementären $T\varnothing$ zur Selbstorganisation einer linearen oder vernetzten „polymeren“ supramolekularen Spezies $(T\epsilon_m, T\varnothing_m)_n$ führen, die sich dadurch bildet, daß über die ϵ - und \varnothing -Gruppen durch molekulare Erkennung Assoziate entstehen. Abbildung 11 zeigt schematisch einen solchen Prozeß für die komplementären ditopen Komponenten $T\epsilon_2$ und $T\varnothing_2$. Das resultierende supramolekulare Polymer kann flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, wenn die Komponenten geeignete Ketten tragen.

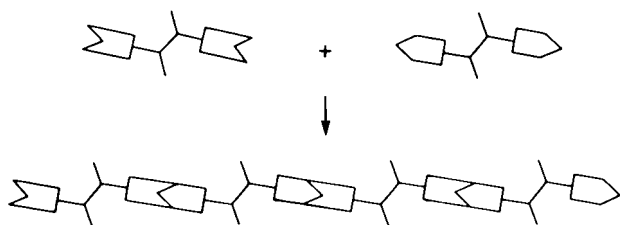


Abb. 11. Bildung einer polymeren supramolekularen Spezies durch Assoziation zweier komplementärer ditoper Komponenten.

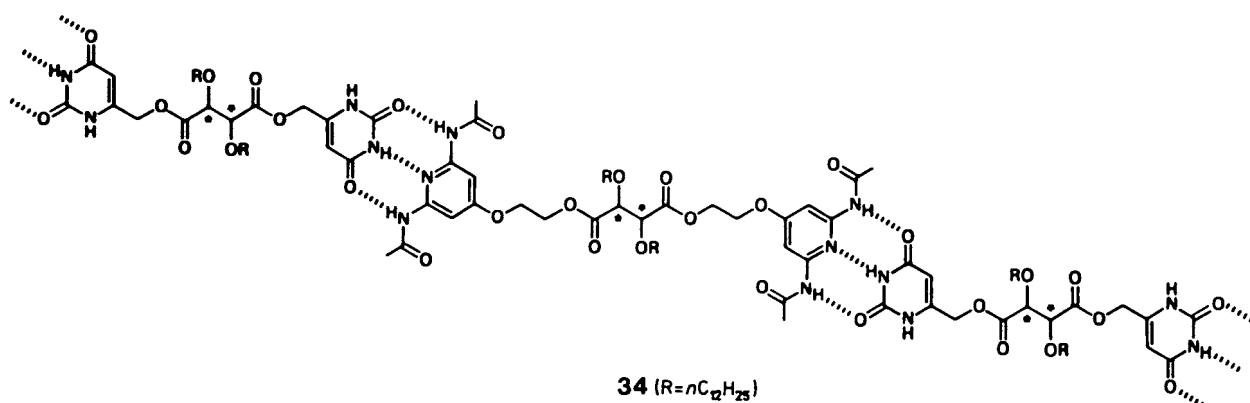
Umsetzung der komplementären Heterocyklen 2,6-Diaminopyridin (P) und Uracil (U) mit langkettigen Derivaten von L-, D- oder *meso*-Weinsäure ergab die Substanzen LP_2, LU_2, MP_2, MU_2 usw., deren gleiche Hälften über je drei Wasserstoffbrückenbindungen Assoziate bilden können^[84]. Die

reinen Verbindungen sind Feststoffe mit einem mehr oder weniger komplizierten Schmelzverhalten infolge von Festkörper-Polymorphie. Im Gegensatz dazu bilden die 1:1-Mischungen ($LP_2 + LU_2$) und ($MP_2 + MU_2$) eine thermotrope Mesophase von unterhalb Raumtemperatur bis über 200 °C. Das Material sieht aus wie ein hochgradig doppelbrechender Leim; es zieht beim Dehnen Fäden.

Es ist naheliegend, das gänzlich verschiedene Verhalten der Reinsubstanzen und der 1:1-Mischungen der spontanen Assoziation der komplementären Komponenten zu einer polymolekularen Anordnung zuzuschreiben, die auf Wasserstoffbrücken basiert. Den gesamten Prozeß kann man dann als eine *Selbstorganisation eines supramolekularen flüssigkristallinen Polymers* aufgrund molekularer Erkennung bezeichnen. Die resultierende Spezies $(LP_2 + LU_2)_n$ ist schematisch in 34 wiedergegeben.

Wie die Röntgenbeugungsmuster zeigen, haben die Polymere aus den M- und L-Isomeren der Weinsäure unterschiedliche Strukturen: Beide bilden in der Mesophase hexagonale Säulen, aber während die Daten von $(LP_2, LU_2)_n$ für Säulen aus drei Polymersträngen sprechen, die in einer Dreifachhelix angeordnet sind (Abb. 12), sind die Meßwerte von $(MP_2, MU_2)_n$ mit einem Modell aus drei Strängen in einer Zick-Zack-Konformation im Einklang. Die L,D-Mischung nimmt noch eine andere Anordnung an. Hieran wird deutlich, welch tiefgreifenden Einfluß die Chiralität der Komponenten auf die übergeordnete Struktur hat.

Auf der Basis mesogener Übermoleküle, die durch die Assoziation komplementärer Komponenten entstehen, können also durch molekulare Erkennung Flüssigkristalle hergestellt werden^[85]. Weiterhin ist es möglich, molekulare Spezies zu entwerfen, die durch die *Selbstorganisation* komplementärer Untereinheiten flüssigkristalline supramolekulare Polymere (oder mesomorphe polymolekulare Assoziate)^[86] bilden und so den auf molekularer Ebene ablaufenden Erkennungsprozeß makroskopisch über die Entstehung einer Mesophase zum Ausdruck bringen.



34 ($R = nC_{12}H_{25}$)

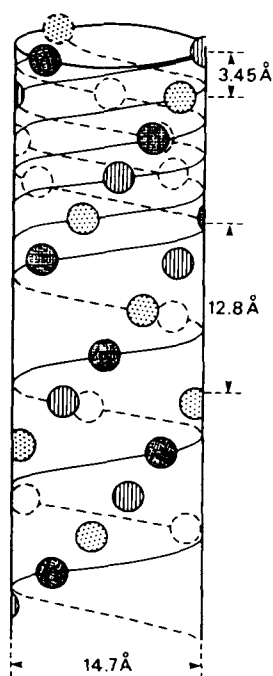


Abb. 12. Schematische Darstellung der übergeordneten säulenförmigen Dreifachhelix, wie sie durch die Röntgendaten für $(LP_2, LU_2)_n$ nahegelegt wird. Jeder Kreis repräsentiert ein PU- oder UP-Basenpaar; gleich schraffierte Kreise gehören zu demselben Strang der Dreifachhelix. Die Abmessungen stimmen mit der Anordnung der PTP- und UTU-Komponenten entlang der eingezeichneten Stränge überein (siehe auch 34). Die aliphatischen Ketten stehen seitlich heraus – mehr oder weniger senkrecht zur Achse des Zylinders. Ein einzelner helicaler Strang und die ganze Dreifachhelix sind am unteren bzw. am oberen Ende der Säule dargestellt.

Diese Effekte sind gleichbedeutend mit einem makroskopischen Lesen molekularer Informationen über eine Phasenumwandlung – ein hochgradig kooperativer Prozeß, der auch einer *Verstärkung* von molekularer Erkennung und Information von der mikroskopischen auf die makroskopische Ebene entspricht.

4.2.3. Supramolekulare Automorphogenese

Die molekulare Formgebung und Architektur kann durch die Bildung kovalenter Bindungen gesteuert werden (kovalente oder molekulare Morphogenese)^[3]. Dies trifft auf polymere geordnete Systeme zu, die sich von Molekülassoziationen ableiten^[87] und auf verzweigte Strukturen, die über Kaskadenprozesse von einem zentralen Kern aus wachsen, wie „Starburst Dendrimere“^[88] und „Arborole“^[89].

Darüber hinaus können supramolekulare Formen auch durch spontane Selbstassoziation komplementärer molekularer Komponenten entstehen – auf Erkennung beruhende supramolekulare *Automorphogenese*, die auf nichtkovalenten intermolekularen Bindungen beruht. Auf diese Weise sollte die kontrollierte Selbstgestaltung supramolekularer Formen, Architekturen und Muster (beispielsweise in molekularen Schichten) möglich sein.

4.3. Durch molekulare Erkennung gesteuerte Selbstorganisation zu geordneten Festkörperstrukturen

Die architektonischen und funktionellen Merkmale geordneter supramolekularer Strukturen ergeben sich aus der

in den Komponenten gespeicherten molekularen Information und aus deren aktiven Gruppen. Ein einfaches und allgemeines Konzept zur Erzeugung molekularer Ordnung beruht auf der durch Erkennung gesteuerten spontanen Organisation eines supramolekularen Strangs aus komplementären molekularen Komponenten, von denen jede zwei gleiche Erkennungsstellen hat (Abb. 13). Durch die Wechselwirkung zweier solcher Einheiten können sich geordnete polymolekulare Stränge in Lösung, in mesomorpher Phase und durch Cokristallisation auch im Festkörper bilden. Im letztgenannten Fall könnte der Entwurf von Kristallen, die durch molekulare Erkennung entstehen, die Vorausplanung der Struktur organischer Festkörper ermöglichen^[90, 91]. Man sieht (vgl. Abb. 13), daß alle Reste desselben Typs auf derselben Seite des Strangs liegen; es ergibt sich also eine spontane gleich/ungleich-*Sortierung* (in zwei Unterstränge) und eine *Orientierung* der molekularen Komponenten in dieser supramolekularen Anordnung.

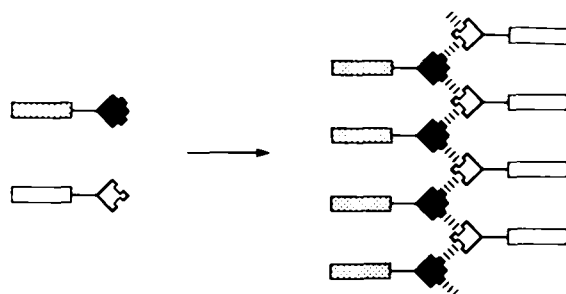


Abb. 13. Schematische Darstellung der Bildung eines geordneten supramolekularen Strangs durch von molekularer Erkennung gesteuerte Assoziation von zwei verschiedenen molekularen Komponenten. Jede Komponente enthält eine Gruppe mit zwei gleichen Bindungsstellen, die komplementär zu denen der anderen Komponente sind.

Derivate von 2,4,6-Triaminopyrimidin und Barbitursäure sind komplementäre Komponenten mit den gesuchten Merkmalen, weil sie in der Lage sein sollten, jeweils *zwei* Bindungen über je drei Wasserstoffbrücken miteinander einzugehen. Mischungen der beiden Spezies in Lösung ergaben Hinweise auf Assoziate, und unter Cokristallisation bildeten sich 1:1-Mischkristalle.

Die Strukturuntersuchung des kristallinen Materials ergab eine Anordnung der Komponenten in gemischten supramolekularen Strängen, in denen jede Einheit über sechs Wasserstoffbrücken mit zwei komplementären Nachbarn verbunden ist, wie schematisch für Struktur 35 gezeigt (Abb. 14). Die molekulare Erkennung manifestiert sich in der Anordnung der Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Komponenten, und als Konsequenz hiervon liegen tatsächlich alle gleichen Reste auf derselben Seite des Strangs^[92].

Die Wechselwirkung durch Erkennung zwischen diesen Komponenten induziert also eine Sortierung in gleiche und ungleiche Moleküle und bewirkt eine Fernordnung und -orientierung sowie eine links-rechts-Differenzierung auf molekularer Ebene. Dieser Prozeß kann als Operation eines programmierten molekularen Systems angesehen werden, das die Information für die Selbstorganisation einer spezifischen supramolekularen Struktur enthält. Bei der gebildeten Spezies handelt es sich um eine Art supramolekulares Leiterpolymer. Dieser Feststoff besteht also aus außergewöhnlich großen Übermolekülen (dies gilt allgemein für molekulare Festkörper).

Die resultierende Ordnung kann spezifische makroskopische Eigenschaften für das Material mit sich bringen. Eine Mischung aus Barbitursäure und einem Triaminopyrimidin-Derivat führt automatisch zur Bildung einer geordneten Spezies mit Butylgruppen entlang eines Strangs, wodurch Gelegenheit zur Induktion neuer Eigenschaften (optischer, elektronischer, magnetischer usw.) gegeben ist. Ein solcher Prozeß könnte beispielsweise die gezielte Herstellung von Cokristallen organischer Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften oder der Fähigkeit zum Elektronen- oder Energietransport ermöglichen.

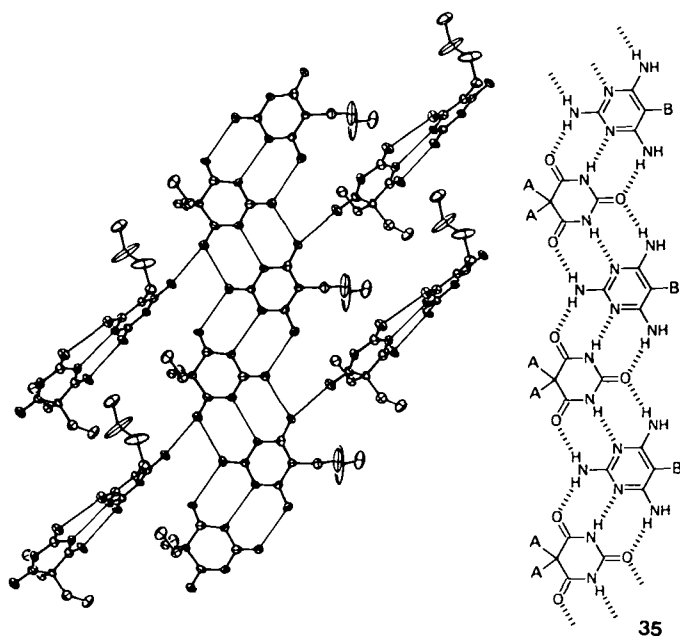


Abb. 14. Röntgenstruktur (links) des Cokristalls der 1:1-Spezies **35** (rechts), die sich aus zwei von Barbitursäure (A = Ethyl) und 2,4,6-Triaminopyrimidin (B = Butyl) abgeleiteten komplementären Komponenten bildet.

Unter Verwendung anderer Erkennungseinheiten sollten sich zahlreiche Strukturen, Formen und Muster bilden können (Bänder, Ringe, Zylinder, Streifen, Gürtel, Frieze); man könnte von einer molekularen Musterbildung sprechen. Besonders interessant ist, daß die Selbstorganisation supramolekularer Systeme auch in Lösungen stattfindet, d. h. nicht an den festen Zustand gebunden ist^[93].

Durch molekulare Erkennung gelenkte Prozesse sind also von besonderer Bedeutung als Zugang zum *kontrollierten Aufbau von Festkörpern*^[90, 91]. Die Oberflächenmodifikation durch Einheiten, die zur molekularen Erkennung fähig sind, führt zu erweiterten Exorezeptoren, die mikroskopisch eine selektive Bindung an Oberflächen und makroskopisch eine *durch molekulare Erkennung gesteuerte Adhäsion* zeigen sollten.

Der Entwurf von „informierten“ und funktionellen selbstorganisierenden Systemen auf der Grundlage der molekularen Erkennung ist ein neues Ziel der Supramolekularen Chemie auf dem Weg zu *intelligenten* funktionellen supramolekularen Materialien, Netzwerken und polymolekularen Mustern. Es ist zu erwarten^[3], daß dieses Thema in der chemischen Forschung zunehmend Beachtung finden wird^[94].

5. Chemionik – ein Ausblick

Die Chemie der molekularen Komponenten und Funktionseinheiten, die mit Photonen, Elektronen und Ionen arbeiten, läßt sich in verschiedene Bereiche gliedern – die molekulare Photonik, Elektronik und Ionik – und unter dem Begriff *Chemionik* zusammenfassen^[3].

Substanzen wie Carviologene **5**, Chundles **14** und Helicate **22** haben eine beträchtliche Größe bis in den Nanometerbereich. Bei diesen *geordneten und funktionellen Nanostrukturen* handelt es sich um entweder synthetisch konstruierte oder selbstorganisierte Spezies, die für den Aufbau molekularer Funktionseinheiten geeignet sind^[94a, 95]. Die zunehmende Größe von Molekülen und Übermolekülen (Nanometerbereich) führt zu einer *Nanochemie*, die sich an die Mikrolithographie und an mikrophysikalische Verfahren anschließt, die ihrerseits immer kleinere Objekte zum Ziel haben.

Die Verarbeitung molekularer Information über molekulare Erkennung schließt den Übergang von der molekularen zur supramolekularen Ebene ein. Durch molekulare Erkennung gesteuerte Prozesse können sich makroskopisch durch die Bildung von Mesophasen oder von geordneten Festkörperstrukturen ausdrücken, oder durch die Erzeugung eines optischen, elektronischen oder ionischen Signals.

Das Lesen molekularer Information und die Operationen molekularer Funktionseinheiten erfordern Mittel und Wege, um molekulare und supramolekulare Spezies *anzusprechen*. Trotz der Probleme und Schwierigkeiten gibt es ermutigende Perspektiven; beispielsweise wurden kürzlich Tunneldioden-Effekte auf atomarer Ebene nachgewiesen^[96], optische Absorptionsspektroskopie in der Nanometer-Dimension verwirklicht^[97], einzelne Atome^[98] unter Verwendung der Rastertunnelmikroskopie positioniert und eine Lichtquelle von geringerer Abmessung als Wellenlängen sichtbaren Lichts vorgestellt^[99].

Versieht man photo-, elektro- oder ionoaktive Komponenten mit Elementen zur molekularen Erkennung, so erhält man programmierte molekulare Systeme mit der Fähigkeit zu einer durch molekulare Erkennung gesteuerten Selbstorganisation zu supramolekularen Funktionseinheiten. Kooperative Prozesse dienen zur Verstärkung und als Filter zur Fehlerkorrektur. Also ist *Chemionik* die Chemie der durch molekulare Erkennung gesteuerten, selbstorganisierenden Funktionseinheiten (Abb. 15), die schließlich zur Replika-

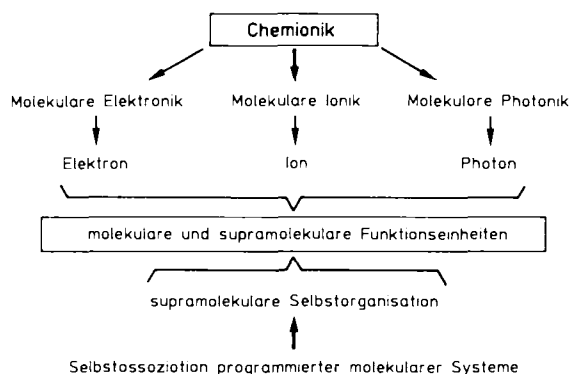


Abb. 15. Chemionik als die Chemie der durch molekulare Erkennung gesteuerten, selbstorganisierenden, molekularen und supramolekularen Funktionseinheiten, die mit Photonen, Elektronen und Ionen arbeiten.

tion in der Lage sein könnten. Sie weist den Weg zu einer molekularen Informationswissenschaft, molekularer Informatik und Semiochemie (siehe oben), die sich mit Informations- und Signalverarbeitung sowie mit Kommunikation auf molekularer und supramolekularer Ebene beschäftigen.

6. Schlußbetrachtung

Die Entwicklung der Supramolekularen Chemie schließt eine immer weitergehende Kontrolle über Moleküle, Übermoleküle und Materialien ein. Obwohl sich viele diesbezügliche Forschungsarbeiten mit biologischen und biomimetischen Substanzen befassen, liegt der Schwerpunkt bei abiotischen, unnatürlichen Spezies, die der Vorstellungskraft der Chemiker entspringen sind und die die gewünschten chemischen, biologischen oder physikalischen Eigenschaften haben.

Solch eine Entwicklung beruht auf einer bestimmten Zielsetzung: *Strategien in Richtung auf Eigenschaften und Funktionen*^[4] zu entwickeln und weniger in Richtung auf Strukturen. Ziel ist, eine bestimmte Eigenschaft in einem Molekül oder Material verwirklicht zu sehen – unabhängig von deren Zusammensetzung und Struktur. Dies appelliert an die kreative Vorstellungskraft des Chemikers am Berührungspunkt von Chemie, Biologie und Physik, nicht nur zu entdecken, sondern *schöpferisch zu arbeiten und zu erfinden*: Die Noten der Chemie sollen nicht nur gespielt, sondern es muß immer neu komponiert werden!

*Wo die Natur aufhört,
ihre eigenen Spezies zu erzeugen,
dort beginnt der Mensch
unter Verwendung natürlicher Dinge
und in Harmonie mit der Natur,
eine unendliche Zahl von Spezies
zu erschaffen.*

Leonardo da Vinci

Herzlich danke ich meinen Mitarbeitern an der Universität Louis Pasteur in Strasbourg und am Collège de France in Paris, die die hier beschriebenen Arbeiten durchgeführt haben.

Eingegangen am 14. Mai 1990 [A 787]

- [1] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 871.
- [2] J.-M. Lehn, *Science (Washington D.C.)* 227 (1985) 849.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [4] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)* 16 (1973) 1.
- [5] Siehe beispielsweise *Top. Curr. Chem.* 98 (1981); 101 (1982); 121 (1984); 128 (1985); 132, 136 (1986); 140 (1987); 149 (1988).
- [6] R. M. Izatt, J. J. Christensen (Hrsg.): *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol. 1–3, Wiley, New York 1979, 1981 bzw. 1987.
- [7] J.-M. Lehn, übersetzt und ergänzt von J. Lipkowski, M. Pietraszkiewicz, K. Suwińska, T. Kościelski, M. Kozbial: *Chemia Supramolekularna*, Polskiej Akad. Nauk. Warschau 1985.
- [8] F. Vögtle: *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989.
- [9] H. Dugas: *Bioorganic Chemistry*, Springer, Heidelberg 1989.
- [10] D. J. Cram, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1039.
- [11] C. D. Gutsche: *Calixarenes*, R. Soc. Chem., Cambridge 1989.
- [12] a) H.-J. Schneider, H. Dürr (Hrsg.): *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, VCH Weinheim, im Druck; b) J.-M. Lehn in [12a].
- [13] Bezüglich molekularer Information und Selbstorganisation biologischer Systeme siehe a) M. Eigen, L. De Maeyer, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 50; b) M. Eigen, *ibid.* 58 (1971) 465.
- [14] Semiotik ist allgemein die Lehre von den Zeichen. Semiochemikalien sind Signalstoffe, die ein Organismus in seiner Umgebung erkennen kann: D. R. Kelly, *Chem. Br.* 26 (1990) 24.
- [15] a) V. Balzani (Hrsg.): *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht 1987; b) V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in [15a], S. 1.
- [16] J.-M. Lehn in [15a], S. 29.
- [17] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 266.
- [18] J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264.
- [19] B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1042.
- [20] J.-M. Lehn, J.-B. Regnouf de Vains, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2209; J.-B. Regnouf de Vains, *Thèse de Doctorat-ès-Sciences*, Université Louis Pasteur Strasbourg 1989.
- [21] J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 106.
- [22] J.-M. Lehn, C. Roth, unveröffentlicht.
- [23] B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1266.
- [24] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn in [15a], S. 187.
- [25] G. Blasse, G. J. Dirksen, D. Van der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 347.
- [26] G. Blasse, G. J. Dirksen, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn, B. Alpha, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2419.
- [27] Siehe beispielsweise H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 65.
- [28] J. P. Konopelski, F. Kotzyba-Hibert, J.-M. Lehn, J.-P. Desvergne, F. Fages, A. Castellán, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 433; F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, P. Marsau, J.-M. Lehn, F. Kotzyba-Hibert, A.-M. Albrecht-Gary, M. Al-Joubbeh, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8672; 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.
- [29] M. W. Hosseini, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 596; *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3896; siehe auch E. U. Akkaya, M. E. Huston, A. W. Czarnik, *ibid.* 112 (1990) 3590.
- [30] M. Gubelmann, A. Harriman, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 77; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 308.
- [31] a) S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* 121 (1984) 67; b) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* 18 (1989) 409.
- [32] V. Balzani, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6888; F. Pina, L. Moggi, M. F. Manfrin, V. Balzani, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *Gazz. Chim. Ital.* 119 (1989) 65.
- [33] D. S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.): *Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, 2, Academic Press, New York 1986 bzw. 1987.
- [34] J.-M. Lehn in [33], Vol. 2, S. 215.
- [35] M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Malthête, J. Zyss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 737.
- [36] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* 133 (1989) 323.
- [37] S. Palacin, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, A. Barraud, *Thin Solid Films* 178 (1989) 387.
- [38] F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 144 (1983) 279.
- [39] D. Haarer, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1544; *Adv. Mater.* 1 (1989) 362; F. Garnier, *ibid.* 101 (1989) 529 bzw. 28 (1989) 513; *Adv. Mater.* 1 (1989) 117; H. C. Wolf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 350.
- [40] A. Barraud, O. Kahn, J.-P. Launay, *Sci. Tech.* 15 (1989) 54; P. Day, *Chem. Br.* 26 (1990) 52.
- [41] a) A. Barraud, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 85 (1988) 1121; b) bezüglich molekularer Gleichrichter siehe R. M. Metzger, C. A. Panetta, *ibid.* 85 (1988) 1125; *J. Mol. Electronics* 5 (1989) 1; F. R. Ahmed, P. E. Burrows, K. J. Donovan, E. G. Wilson, *Synth. Met.* 27 (1988) B 593; c) bezüglich eines molekularen Schieberegister-Speichers siehe J. J. Hopfield, J. N. Onuhic, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6350; d) bezüglich molekularer Schaltungen siehe beispielsweise H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3080.
- [42] T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvolaitzky, J.-M. Lehn, J. Malthête, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 5355.
- [43] L. B.-A. Johansson, M. Blanchard-Desce, M. Almgren, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6751.
- [44] M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [45] S.-i. Kugimiya, T. Lazrak, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [46] T. S. Arrhenius, J.-M. Lehn, unveröffentlicht; M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, E. Bamberg, unveröffentlicht.
- [47] a) B. Marczinke, J.-M. Lehn, unveröffentlicht; b) K. J. Przibilla, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [48] Bezüglich eines photoinduzierten molekularen Drahtes siehe P. Seta, E. Bienvenue, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1723.
- [49] R. Warmuth, E. Grell, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [50] Siehe beispielsweise D. N. Reinhoudt, E. J. R. Sudhölter, *Adv. Mater.* 2 (1990) 23.

- [51] J.-M. Lehn in G. Spach (Hrsg.): *Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions*, Elsevier, Amsterdam 1983, S. 181; J.-M. Lehn, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 471 (1986) 41.
- [52] J.-P. Behr, J.-M. Lehn, A.-C. Dock, D. Moras, *Nature (London)* 295 (1982) 526.
- [53] a) J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1794; b) siehe auch C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 5 (1989) 1757; c) ein anderer Ansatz: O. E. Sielcken, L. A. van de Kuil, W. Dreuth, J. Schooman, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3086.
- [54] J. Malthête, D. Poupinet, R. Vilanove, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1016.
- [55] Y. Ishikawa, T. Kunitake, T. Matsuda, T. Otsuka, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 736.
- [56] R. Nagaraj, P. Balaram, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 356.
- [57] R. O. Fox, Jr., F. M. Richards, *Nature (London)* 300 (1982) 325.
- [58] Aus Modellpeptiden gebildete Kanäle siehe beispielsweise J. D. Lear, Z. R. Wasserman, W. F. DeGrado, *Science (Washington D.C.)* 240 (1988) 1177.
- [59] L. Jullien, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3803.
- [60] L. Jullien, T. Lazrak, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [61] V. E. Carmichael, P. J. Dutton, T. M. Fyles, T. D. James, J. A. Swan, M. Zojaji, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 767; siehe beispielsweise auch I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Yokota, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4601; J.-H. Fuhrhop, U. Liman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4643.
- [62] J.-M. Lehn, *Annu. Collège Fr. Paris* 1980–1981, 189.
- [63] J. Canceill, L. Jullien, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [64] H. Kuhn, D. Moebius, *Angew. Chem.* 83 (1971) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 620.
- [65] H. Kuhn, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2105; *Thin Solid Films* 178 (1989) 1.
- [66] J. H. Fendler: *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York 1982.
- [67] J.-M. Lehn, *Annu. Collège Fr. Paris* 1988–1989, 221.
- [68] Der templatunterstützte Aufbau einer Struktur allein ist keine Selbstorganisation, allerdings kann bei der Selbstorganisation auch ein Templat-effekt mitwirken.
- [69] W. Saenger: *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York 1984.
- [70] A. Klug, *Angew. Chem.* 95 (1983) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 565.
- [71] Siehe beispielsweise C. Frieden, *TIBS* 14 (1989) 283; R. Jaenicke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 395.
- [72] Herstellung von bpy-O-bpy-Dihelicates siehe beispielsweise J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. Van Meersche, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 413.
- [73] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 2565.
- [74] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095.
- [75] J. Harrowfield, J.-M. Lehn, B. Chevrier, D. Moras, unveröffentlicht.
- [76] T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 557.
- [77] Y. He, J.-M. Lehn, *Acta Chim. Sin.*, im Druck; J.-M. Lehn, R. Ziessel, unveröffentlicht.
- [78] T. M. Garrett, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [79] M. M. Harding, J.-M. Lehn, A. Rigault, unveröffentlicht.
- [80] U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature (London)* 346 (1990) 339.
- [81] B. Schoentjes, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [82] F. A. L. Anet, S. S. Miura, J. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1419; K. Mislow, *Croat. Chim. Acta* 58 (1985) 353; J. Jacques, *L'Argonaute* 17 (1984) 39; M. Cinquini, F. Cozzi, F. Sanniccolo, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4363.
- [83] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1868.
- [84] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* 2 (1990) 254.
- [85] Andere komplementäre Einheiten wie das Paar Cytosin/Isocytosin kommen in Betracht: H. Keller, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [86] a) Bezüglich H-verbrückter Mesophasen siehe R. Eidenschink, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1424; *Adv. Mater.* 1 (1989) 338; b) bezüglich supramolekularer diskotischer Phasen aus H-verbrückten Einheiten siehe K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt, P. Psaras, W. Stephan, A. Eckert, A.-M. Levelut, 18. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1989, Nr. 22, IAF, Freiburg, zitiert in [86a].
- [87] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113.
- [88] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* 102 (1990) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 138.
- [89] G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 849.
- [90] „Molecular Engineering and Structure Design“, *Isr. J. Chem.* 25 (1985), Themenheft.
- [91] G. R. Desiraju: *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam 1989; neuere Beispiele für den kontrollierten Aufbau anorganischer Festkörper: P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1698; B. F. Koskins, R. Robson, *ibid.* 112 (1990) 1546.
- [92] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 479.
- [93] Solche Spezies sind aufgrund der Konstruktion und der Art der bindenden Wechselwirkungen „supramolekular“; aufgrund ihrer großen räumlichen Ausdehnung und der großen Zahl der Komponenten, könnte man sie auch als „hypermolekular“ bezeichnen.
- [94] Für andere Strukturtypen siehe J. F. Stoddart in [12a]; b) siehe aber auch A. Schepartz, J. P. Mc Devitt, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5976; J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 7341; *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2440.
- [95] Bezüglich linearer molekularer Nanostrukturen siehe beispielsweise T. M. Dietz, B. J. Stallman, W. S. V. Kwan, J.-F. Penneau, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 367, zit. Lit.
- [96] I.-W. Lyon, P. Avouris, *Science (Washington D.C.)* 245 (1989) 1369; P. Bedrossian, D. M. Chen, K. Mortensen, J. A. Golovdenko, *Nature (London)* 342 (1989) 258.
- [97] J. M. R. Weaver, L. M. Walpita, H. K. Wickramasinghe, *Nature (London)* 342 (1989) 783.
- [98] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature (London)* 344 (1990) 524.
- [99] K. Lieberman, S. Harush, A. Lewis, R. Kopelman, *Science (Washington D.C.)* 247 (1990) 59.