

Von der Selbstorganisation in natürlichen Systemen  
(z.B. DNA) zum Design von selbstorganisierten  
Nanostrukturen ist es kein weiter Weg.

# Selbstorganisation in natürlichen und in nichtnatürlichen Systemen

Douglas Philp und J. Fraser Stoddart\*

Zwar steht der Entwicklung von nanometergroßen Strukturen prinzipiell nichts im Wege, doch setzt sich immer mehr die Auffassung durch, daß sich Strukturminiaturisierungen unter die gegenwärtig durch lithographische Techniken erreichbare 1- $\mu$ m-Grenze als nicht mehr praktikabel erweisen werden. Es wurde daher deutlich, daß nur durch ein grundlegendes Verständnis der Selbstorganisation von funktionellen makroskopischen biologischen Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich und sogar darunter (Verkleinerungsansatz) und durch die Erweiterung unseres Wissens über die chemische Synthese von mikroskopischen Strukturen (Vergrößerungsansatz) die Brücke zwischen Anspruch und Wirklichkeit bei Nanosystemen geschlagen werden kann. Die Konstruktion von Nanostrukturen und -systemen aus kleinen Molekülbausteinen ist das

„engineering-up“ zum Aufbau von molekularen Funktionseinheiten. Bedeutende Fortschritte können auf dem Gebiet der Nanowissenschaften erzielt werden, wenn die Konzepte, die in der Biologie gefunden wurden, auf die Chemie übertragen werden. Im Zentrum dieser Aufgabe steht die Entwicklung von einfachen chemischen Systemen, die sich selbst durch gegenseitige Erkennung zu größeren Molekülaggregaten organisieren können. Die genaue Programmierung derartiger Erkennungsprozesse und somit auch der korrekte Aufbau der Überstrukturen setzen ein fundamentales Verständnis und die Nutzung inter- sowie intramolekularer nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen voraus. Die supramolekulare Chemie – eine Chemie, die in jeder Hinsicht über die Chemie der Moleküle hinausgeht – hat begonnen, den großen Graben zwischen molekularen und ma-

kromolekularen Strukturen zu schließen. Durch Nutzung von so unterschiedlichen Wechselwirkungen wie aromatischen  $\pi$ -Stapel- und Metall-Ligand-Koordinationswechselwirkungen als Informationsquellen der Aufbauprozesse haben Chemiker in den letzten zehn Jahren biologische Konzepte wie die Selbstorganisation zur Konstruktion von Nanostrukturen und Überstrukturen mit einer Vielzahl von Formen und Funktionen herangezogen. Wir wollen hier einen Eindruck davon vermitteln, wie die Selbstorganisation in natürlichen Systemen funktioniert und wie diese Prinzipien nutzbringend auf nichtnatürliche Systeme angewendet werden können.

**Stichworte:** Molekulare Erkennung · Nanochemie · Nanostrukturen · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Supramolekulare Chemie

## 1. Die Notwendigkeit einer Nanochemie

Die Herstellung von Funktionseinheiten im Nanometerbereich<sup>[1–4]</sup> fasziniert und inspiriert die Wissenschaftler seit mehr als einem Vierteljahrhundert. Im Prinzip gibt es keine fundamentale thermodynamische<sup>[5]</sup> oder quantenmechanische<sup>[6]</sup> Einschränkung bei der Entwicklung von sehr großen integrierten, d. h. nanometergroßen, elektronischen Architekturen. Es ist daher verständlich, daß die Elektronikindustrie den immer höheren Signalübertragungsgeschwindigkeiten und den niedrigen Energiebedürfnissen derartiger Funktionseinheiten ein reges Interesse entgegenbringt. Die Entwicklung einer dreidimensionalen Anordnung von Schaltelementen<sup>[7]</sup>, die ein hohes Maß an Integration ermöglicht, ist ein weiteres, intensiv verfolgtes Ziel der industriellen Forschung. Diese Ziele stehen jedoch im Wi-

derspruch zu der Erkenntnis<sup>[8]</sup>, daß das „engineering down“, d. h. ein Verkleinerungsansatz, z. B. zur Miniaturisierung der Siliciumkomponenten unter das gegenwärtige Limit von 1  $\mu$ m, nicht praktikabel ist. Bei Halbleitern entstehen Probleme dadurch, daß in den verwendeten Materialien die Isolationsbarrieren zusammenbrechen. So treten im Bereich zwischen 0.2 und 1  $\mu$ m folgende Schwierigkeiten auf: 1) Als direkte Folge von tunnelnden Elektronen entstehen elektronische Querverbindungen zwischen Funktionseinheiten. 2) Die für Ladungsträger geltenden quantenmechanischen Randbedingungen führen dazu, daß jede Funktionseinheit ein von ihrer Größe abhängiges Energiespektrum aufweist. 3) Die Ableitung der entstehenden Wärme ist problematisch. 4) Die schwierige Herstellung<sup>[9]</sup> treibt die damit verbundenen Kosten in die Höhe.

Das „engineering up“, d. h. der Vergrößerungsansatz zum Aufbau von funktionsfähigen elektronischen Einheiten aus Molekülen, ist daher eine zunehmend vielversprechende Alternative<sup>[10–15]</sup>. Aktivitäten auf diesem Gebiet des Molekül-Engineering sind mittlerweile synonym mit der Entwicklung einer molekularen Elektronik. Dazu ist es nicht nur erforderlich,

[\*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. Philp  
School of Chemistry  
University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B152TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +121/414-3531



daß man auf molekularer Ebene bistabile Funktionseinheiten (Schalter) zur Verfügung stellt, sondern darüber hinaus auch die zum Informationsaustausch mit der Umgebung nötige Kommunikationsinfrastruktur. Zusätzlich müssen die Schalter vollständig kontrollierbar, reversibel und auf molekularer Ebene lesbar sein<sup>[13]</sup>. Daraus ergibt sich für den Chemiker die Herausforderung, nicht nur bistabile Systeme (Schalter) zu entwickeln, sondern auch die nötigen molekularen Architekturen und Maschinen, die diese Systeme bedienen können. Um sich diesen Herausforderungen erfolgreich stellen zu können, muß der Chemiker die Regeln der molekularen Selbstorganisation verstehen und anwenden<sup>[16]</sup>. Zum Glück benötigen nicht nur Chemiker Funktionseinheiten im Nanometerbereich. In biologischen Systemen findet man eine Vielzahl von 1 bis 10000 nm großen funktionalen Nanostrukturen. Diese bilden sich durch Selbstorganisation von molekularen Komponenten, die chemisch und physikalisch in genau definierter Weise miteinander wechselwirken. Das Phänomen der Selbstorganisation mag sogar für die Entstehung des Lebens entscheidend gewesen sein<sup>[17,18]</sup>. Die Spezifität und Präzision biologischer Systeme beruht auf der gerichteten, gegenseitigen Erkennung der strukturbildenden Komponenten. Wollen Chemiker biologische Systeme in ihrer Fähigkeit, Nanostrukturen zu bilden und aufrechtzuerhalten, auch nur näherungsweise imitieren, müssen sie die Assoziation und die Funktionsweise von aus Komponenten aufgebauten, synthetischen Strukturen mit der gleichen Präzision kontrollieren können wie die Natur. Dieses Ziel kann nur dadurch erreicht werden, daß man zunächst die Prinzipien der Selbstorganisation in biologischen Systemen verstehen lernt<sup>[19,20]</sup>.

## 2. Selbstorganisation in biologischen Systemen

Das Tabakmosaikvirus<sup>[21]</sup> (TMV) hat eine helicale Form mit einer Länge von 300 nm und einem Durchmesser von 18 nm

(Abb. 1). Die Selbstorganisation dieses Virus veranschaulicht sehr deutlich viele der in selbstorganisierenden biologischen Systemen auftretenden Phänomene<sup>[22–24]</sup>. Der Virus besteht aus 2130 identischen Untereinheiten mit je 158 Aminosäuren, die eine einsträngige RNA aus 6390 Basenpaaren helical umhüllen.

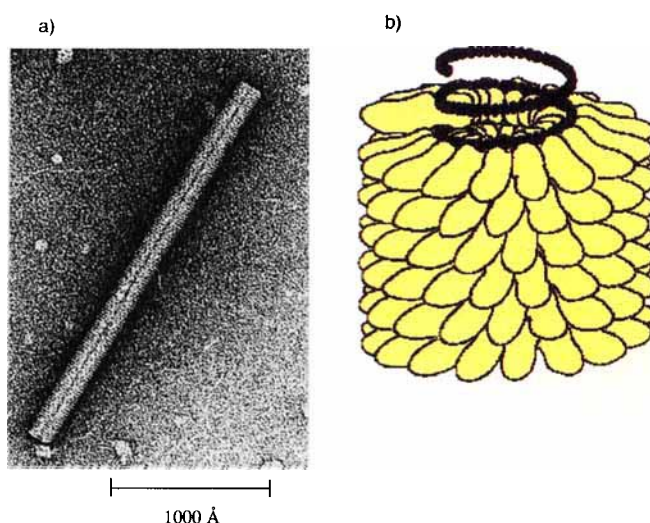


Abb. 1. Das Tabakmosaikvirus (TMV). a) Elektronenmikroskopische Aufnahme, b) schematische Darstellung. Die Protein-Einheiten sind gelb dargestellt (aus Lit. [25]).

Aus diesem Aufbau ergibt sich bereits ein erstes Prinzip selbstorganisierender Systeme: Die genetische Information zum Aufbau dieser Strukturen ist bemerkenswert klein. Wäre die gesamte Proteinhülle des TMV durch nur ein zusammenhängendes Gen kodiert, wäre ein RNA-Abschnitt mit etwa  $1 \times 10^6$  Basenpaaren nötig. Da sich die 2130 identischen Untereinheiten durch Selbstorganisation zur Proteinhülle zusammenschließen, kann die vollständige Struktur durch ein Gen aus etwa 500 Basenpaar-

*Douglas Philp wuchs in der Umgebung von Glasgow im Westen Schottlands auf. Er studierte an der University of Aberdeen (BSc 1989) sowie an der University of Sheffield und promovierte 1992 bei J. F. Stoddart an der University of Birmingham über das Thema „Selbstorganisation chemischer Systeme“. Es folgte eine Postdoktorandenzeit als Royal Society European Science Exchange Programme Postdoctoral Fellow bei Professor François Diederich (Zürich). Seit 1994 ist er Lecturer in Physikalisch-organischer Chemie an der University of Birmingham. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Entwicklung selbstorganisierender und selbstreplizierender Strukturen und der Einsatz von Computern in der Chemie.*



D. Philp



J. F. Stoddart

*Fraser Stoddart wuchs in der Umgebung von Edinburgh im Osten Schottlands auf. Er erhielt 1964 den BSc, 1966 den PhD und 1980 den DSc an der University of Edinburgh. Von 1970 bis 1982 war er Lecturer, danach acht Jahre Reader in Chemistry an der University of Sheffield. 1978 bis 1981 war er am ICI Corporate Laboratory in Runcorn tätig. 1990 folgte er einem Ruf auf eine Professur in Organischer Chemie an der University of Birmingham, wo er 1993 zum Head of the School of Chemistry ernannt wurde. 1994 wurde er zum Fellow of the Royal Society of London gewählt. Er ist Inhaber zahlreicher Auszeichnungen, darunter des International Izatt-Christensen Award in Macrocyclic Chemistry (1993). Seine Publikationen umfassen mehr als 400 Kurzmitteilungen, Aufsätze, Übersichtsartikel und Monographien. Im Mittelpunkt seiner breiten Forschungsinteressen auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie stehen derzeit Arbeiten zur Übertragung von Konzepten wie der Selbstorganisation von den Biowissenschaften auf die Materialwissenschaften.*

ren kodiert werden. Dies entspricht nur etwa 8 % des gesamten Genoms. Ein weiteres Beispiel für den ökonomischen Umgang mit genetischer Information liefert der sehr viel komplexere Bakteriophage T4<sup>[25]</sup> (Abb. 2). Lediglich 53 der insgesamt 135 Gene tragen Informationen zum Aufbau dieser offensichtlich sehr komplexen Struktur. Das TMV läßt sich leicht in seine

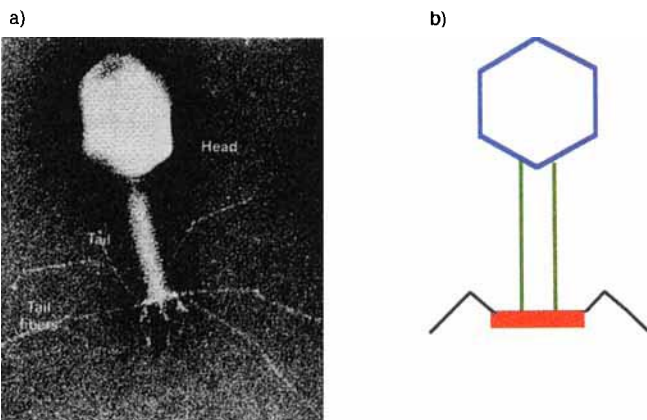


Abb. 2. Der Bakteriophage T4. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme (aus Lit. [25]). b) schematische Darstellung (blau: Kopf (Head), grün: Schwanz (Tail), rot: Grundplatte (Base plate), schwarz: Schwanzfasern (Tail fibres)).

Bestandteile zerlegen, die in vitro wieder zu einem vollständig funktionsfähigen, viralen Teilchen zusammengesetzt werden können. Durch derartige Experimente wurde der Mechanismus der TMV-Selbstorganisation intensiv untersucht<sup>[24, 26–28]</sup>. Unter physiologischen Bedingungen<sup>[24, 26]</sup> bilden die Protein-Einheiten eine scheibenförmige Struktur (Abb. 3a), die durch Einfädeln einer RNA-Schleife in die zentrale Öffnung in eine helicale Form überführt wird (Abb. 3b). Weitere Proteinscheiben, die jeweils zwei Ganghöhen der fertigen Helix entsprechen, lagern sich an das wachsende virale Teilchen bis zu dessen Vollständigkeit an (Abb. 3c,d). Die Assoziation der einzelnen Untereinheiten an die scheibenförmige Substruktur durch nichtkovalente Wechselwirkungen führt dazu, daß der gesamte Aufbauvorgang dynamisch, d. h. im oder in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts stattfinden kann. Daher sind sowohl der Zusammenbau als auch die Demontage der Protein-Untereinheiten leicht ablaufende Vorgänge, und der gesamte Selbstorganisationsprozeß ist selbstkontrollierend und -korrigierend.

Der Aufbau des TMV zeigt das Potential biologischer Systeme, durch Selbstorganisation große, geordnete, molekulare und supramolekulare Strukturen aus kleinen, relativ einfachen Un-

tereinheiten hervorzubringen. Die große Vielfalt von Strukturen und Funktionen, die in der Natur sowohl im zellulären als auch im subzellulären Bereich auftritt, ist eine Folge solcher Prozesse. Die Evolution der Reaktionswege der Selbstorganisation in natürlichen Systemen kann durch die Selektionsvorteile der Organismen erklärt werden, die sich derartiger synthetischer Möglichkeiten bedienen. Allen biologischen Selbstorganisationsprozessen gemeinsam ist, daß die Strukturen durch viele schwache, nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen vorgeformten Untereinheiten aufgebaut werden. Diese nichtkovalenten Wechselwirkungen sind auch die Ursache für die Stabilität der endgültigen Struktur. Da die Selbstorganisation auf einer großen Zahl schwacher und reversibler Wechselwirkungen beruht, repräsentiert die resultierende Struktur ein thermodynamisches Minimum. Darüber hinaus können wegen der Dynamik des Aufbauvorganges Defekte oder falsch eingebaute Untereinheiten aus der wachsenden Struktur eliminiert werden, so daß die Zielstruktur mit hoher Präzision entsteht. Die modulare Natur der Selbstorganisation (Abb. 4), bei der zunächst stabile Untereinheiten

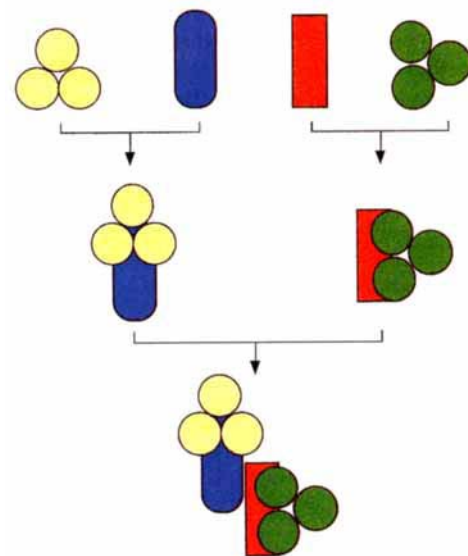


Abb. 4. Modulare und konvergente Methode der biologischen Selbstorganisation: Aus Untereinheiten werden stabile Teilaggregate aufgebaut, die die Zielstruktur bilden.

konstruiert werden, die dann zur Zielstruktur assoziieren, ermöglicht eine hohe Effizienz der Synthese. Im chemischen Sinne ist die Synthese der Zielstruktur *hoch konvergent*<sup>[29, 30]</sup>. Die Verwendung von mehreren identischen Untereinheiten innerhalb einer Struktur hat auch zur Folge, daß nur eine begrenzte Zahl von bindenden Wechselwirkungen notwendig ist, um die richtige Struktur aufzubauen. Dadurch vermindert sich die zur vollständigen Beschreibung der Struktur notwendige Information. Biologische Selbstorganisationsprozesse benötigen also Untereinheiten, die hinsichtlich ihrer Geometrie und ihrer elektronischen Oberflächeneigenschaften komplementär zueinander sind. Die resultierende Struktur wird stärker durch viele, relativ schwache, nichtkovalente Wechselwirkungen stabilisiert, die sich über das gesamte Molekylvolumen erstrecken und die von der Form der Struktur abhängen (van-der-Waals-, hydrophobe Wechselwirkungen) oder gerichtet sein können (Wasserstoff-

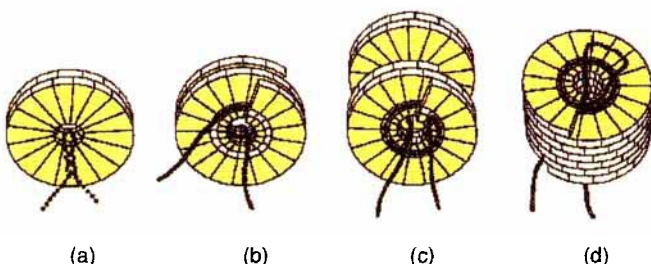


Abb. 3. Der Selbstaufbau des Tabakmosaikvirus (aus Lit. [25]).

brückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen), als durch wenige starke, lokalisierte, kovalente Bindungen. In biologischen Systemen finden Selbstorganisationsprozesse sowohl isoliert als auch im Zusammenspiel mit der Bildung kovalenter Bindungen statt und lassen sich daher in zwei Kategorien einteilen, in die der reinen Selbstorganisation und die der Selbstorganisation mit kovalenter Modifikation.

## 2.1. Reine Selbstorganisation

Der Begriff „reine Selbstorganisation“ bezeichnet Reaktionswege, bei denen aus den richtigen Komponenten unter geeigneten Bedingungen ein Produkt direkt und spontan entsteht. Derartige Reaktionswege müssen vollständig reversibel sein, und das Produkt muß im thermodynamischen Gleichgewicht stabil sein. Darüber hinaus müssen die Bestandteile, aus denen die Zielstruktur aufgebaut wird, bereits die vollständige, zum korrekten Aufbau benötigte Information enthalten.

Die Selbstorganisation der DNA-Doppelhelix aus zwei komplementären Oligonucleotiden ist vielleicht das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel für eine reine Selbstorganisation. Es illustriert viele der charakteristischen Merkmale biologischer Selbstorganisation, verdeutlicht aber auch einige der Schwierigkeiten, die beim Studium der Selbstorganisation auftreten. Nach der idealisierten Vorstellung über die DNA-Synthese erkennen sich zwei Oligonucleotidstränge gegenseitig und pflanzen im Anschluß daran die wachsende Helix durch die Assoziation komplementärer Basenpaare fort. Durch die dynamische Assoziation und Dissoziation können Fehler bei der Basenpaarung korrigiert werden, um schließlich zur richtigen Verknüpfung zwischen den Strängen und somit zur im thermodynamischen Gleichgewicht stabilsten Struktur zu gelangen. In der Praxis ist die DNA-Synthese infolge Schlaufenbildung, hydrodynamischer Effekte und Strangpenetrationen komplizierter<sup>[31]</sup>. Untersuchungen mit den Oligonucleotiden (A)<sub>17</sub> und (U)<sub>17</sub> haben ergeben (Abb. 5)<sup>[32–34]</sup>, daß die Selbstorganisa-

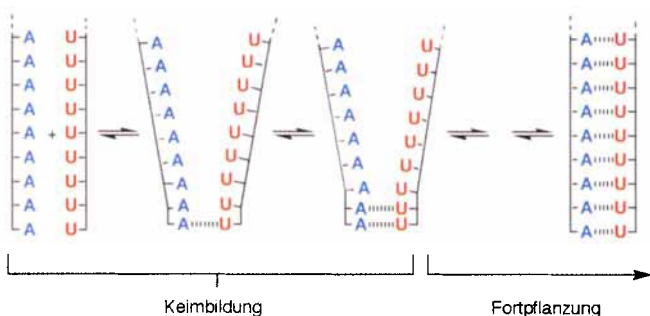


Abb. 5. Nucleation (Keimbildung) und Kettenfortpflanzung bei der Selbstorganisation der Nucleinsäuren.

tion der Doppelhelix ein Alles-oder-nichts-Prozeß ist: Bevor es zur Helixbildung kommen kann, müssen sich zunächst einige Basenpaare bilden. Ist diese Minimalstruktur aufgebaut, wird ausschließlich die vollständige Doppelhelix gebildet. Die Größe der Minimalstruktur wird auf drei oder vier Basenpaare geschätzt<sup>[32, 34]</sup>. Gemessen an ihrer Gibbs-Energie<sup>[35]</sup> (Abb. 6) ist die Bildung einer solchen Minimalstruktur ungünstig. Die

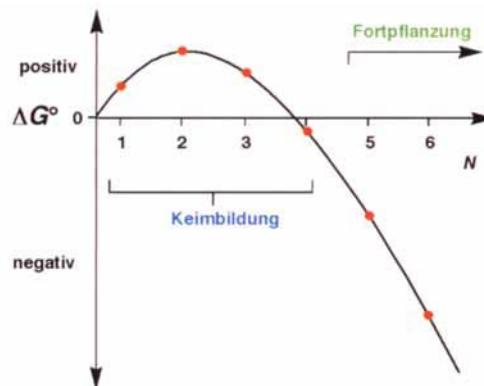


Abb. 6. Das Energieprofil der Selbstorganisation der DNA-Doppelhelix (nach Lit. [19]).  $N$  = Zahl der gebildeten Basenpaare.

anschließende Bildung weiterer Basenpaare liefert allerdings einen großen negativen Beitrag zur Gibbs-Energie der Helixbildung. Das Wachstum ist also *kooperativ*, indem immer wieder Basenpaarung auftritt und diese die weitere Basenpaarung unterstützt, bis der Aufbau der Doppelhelix abgeschlossen ist. Diese Abfolge von Ereignissen ist ein allgemeines Grundprinzip der Selbstorganisation: Die vielen energetisch günstigen Wechselwirkungen, die während des Aufbaus einer supramolekularen Struktur auftreten, können leicht das zu Beginn des Wachstums ungünstige Gleichgewicht verschieben. Die stabilisierenden, nichtkovalenten Wechselwirkungen gleichen also den Entropieverlust aus, den man in Lösung bei der Assoziation von zwei Strängen zu einer Doppelhelix in Kauf nehmen muß. Der Aufbau einer großen Struktur durch viele nichtkovalente Bindungen ist daher leichter möglich als der einer kleinen durch nur wenige nichtkovalente Bindungen.

Ein weiteres Beispiel für die Selbstorganisation einer thermodynamisch stabilen Struktur ist der Faltungsvorgang der Ribonuclease, eines Proteins aus 124 Aminosäuren, darunter 8 Cystein-Einheiten. Wird native Ribonuclease reaktiv denaturiert<sup>[37]</sup>, erhält man eine ungeordnete Struktur mit 8 Cystein-SH-Gruppen (Abb. 7). Wird das Protein in Gegenwart von Harnstoff als Denaturierungsreagens reoxidiert, entsteht ein Gemisch aus vielen isomeren, disulfidverbrückten Proteinen, das enzymatisch nahezu inaktiv ist. Entfernt man den Harn-

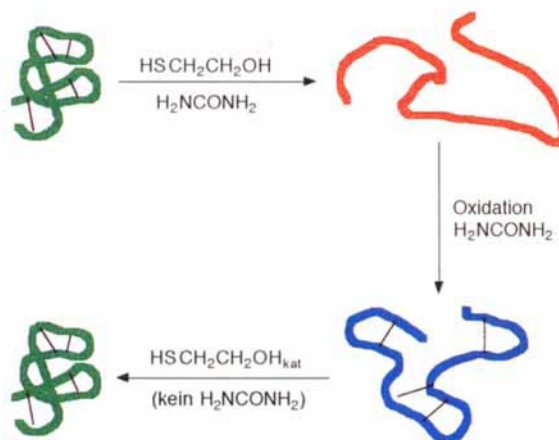


Abb. 7. Die Faltung der Ribonuclease. Das native Protein ist grün, das vollständig entfaltete, denaturierte Protein rot und eines der vielen isomeren, falsch gefalteten Proteine blau dargestellt.



stoff und fügt zur Spaltung und Neubildung der Disulfidbrücken 2-Sulfanylethanol in katalytischer Menge hinzu, wird die native Struktur rasch wieder hergestellt. Dies zeigt, daß – zumindest im Fall der Ribonuclease – das native Protein unter physiologischen Bedingungen thermodynamisch stabil ist<sup>[37, 38]</sup> und daß die vollständige, zur korrekten Faltung des Proteins notwendige Information in der Primärstruktur der Aminosäuresequenz vorhanden ist.

## 2.2. Selbstorganisation mit kovalenter Modifikation

Obwohl der Faltungsprozeß der Ribonuclease als Beispiel für die Selbstorganisation mit nachfolgender Bildung kovalenter Bindungen betrachtet werden kann, ist diese Kategorie der Selbstorganisation gewöhnlich auf Prozesse beschränkt, in denen das Knüpfen kovalenter Bindungen innerhalb einer Struktur irreversibel ist. Biologische Selbstorganisationsprozesse mit derartigen Eigenschaften lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. *Vorstufenmodifizierung*. Die Herstellung der für die Selbstorganisation notwendigen Komponenten durch kovalente Modifikation geeigneter Vorstufen (formative processing<sup>[39]</sup>; Abb. 8) ist in biologischen Systemen weit verbreitet. Ein Beispiel

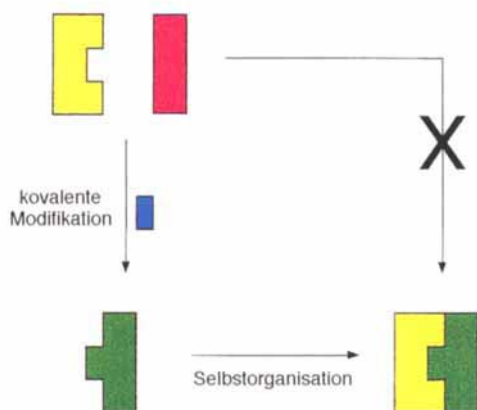


Abb. 8. Strukturbildung durch kovalent modifizierte Selbstorganisation. Die beiden Untereinheiten (gelb und violett) können nicht miteinander assoziieren, bevor nicht eine von ihnen kovalent verändert wird.

dafür ist die Aktivierung des Aufbaus von Mikrotubuli durch die kovalente Bindung von GTP an Tubulin<sup>[40]</sup> (Abb. 9). Mikrotubuli sind faserige Aggregate, die die Fortbewegung von Vesikeln, von zellulären Organellen und – während der Zellteilung – von Chromosomen durch das Cytoplasma der Zelle bewirken. Sie bestehen aus helical angeordneten, alternierenden Protein-Einheiten, dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tubulin. Diese Helices haben einen Durchmesser von ca. 250 Å und sind unterschiedlich lang. Die meisten Mikrotubuli assoziieren und dissoziieren rasch an Centrosomen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tubulin können sich aber nur dann an das Ende der wachsenden Kette der Mikrotubuli anlagern, wenn sie kovalent an GTP gebunden sind. Die nativen, nicht-modifizierten Proteine sind bei der Strukturbildung durch Selbstorganisation völlig inaktiv.

2. *Modifizierung nach der Selbstorganisation*. Insulin ist ein Peptidhormon der Säugetiere, das aus zwei kovalent miteinander

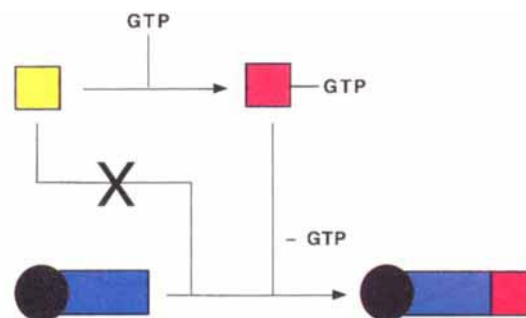


Abb. 9. Selbstorganisation der Mikrotubuli. Die Tubulin-Untereinheit (gelb) muß zunächst durch GTP zu einem aktiven Komplex (violett) aktiviert werden, bevor sie sich an den wachsenden Mikrotubulus (blau) anlagern kann.

der verbundenen Polypeptidketten besteht. Die A-Kette setzt sich aus 21 Aminosäuren zusammen, die B-Kette aus 30. Die beiden Ketten sind über zwei Disulfidbrücken miteinander verknüpft. Deren reduktive Spaltung und die anschließende Oxidation des entstandenen Tetrathiols führen *nicht* wieder zum nativen Protein, was bedeutet, daß die beiden kurzen Polypeptidketten nicht über genügend Informationen zum korrekten Aufbau der nativen Proteinstruktur verfügen. Tatsächlich wird Insulin durch zwei posttranslationale Modifikationen aus einem sehr viel größeren Polypeptid, dem Präproinsulin, synthetisiert<sup>[36, 38]</sup> (Abb. 10). Nach dem Abtrennen einer Signal-Re-

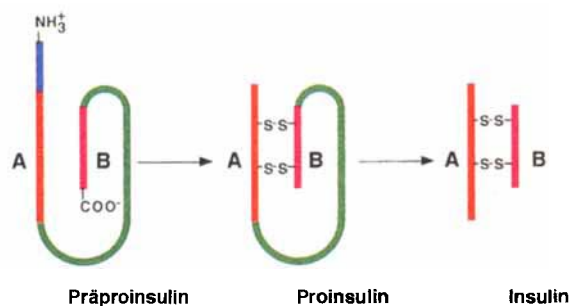


Abb. 10. „Posttranslationale Modifikation“ von Präproinsulin zum aktivem Hormon Insulin; blau: die Signal-Region, grün: der verbrückende Peptidstrang.

gion, die dazu dient, das entstehende Polypeptid an den richtigen Ort im endoplasmatischen Reticulum zu führen, wird Proinsulin im Golgi-Apparat an zwei Stellen unter Bildung des aktiven Hormons mit der korrekten Anordnung der durch Disulfidbrücken verbundenen Ketten A und B gespalten. Die Synthese des Insulins aus Proinsulin hat zwei Funktionen: Zum einen kann so die richtige Faltung des Proteins zur aktiven Tertiärstruktur kontrolliert werden, was durch die Ketten A und B allein nicht erreicht werden kann, und zum anderen kann Insulin in einer physiologisch inaktiven Form gespeichert werden. Selbstspaltende und selbstspaltende RNAs<sup>[41–46]</sup> sind vielleicht die bemerkenswertesten Beispiele aus der Biologie für Prozesse, die nach einem Selbstorganisationsprozeß stattfinden. Kurze RNA-Abschnitte kommen in vielen Organismen vor, die nach ihrer Selbstorganisation selbst katalytisch aktiv sein können. Das Lucerne-Transient-Streak-Viroid (LTSV) ist eine kovalent geschlossenen RNA-Schleife aus 324 Basenpaaren, das Pflanzenzellen infiziert. Das Virus repliziert sich durch einen „Roll“-Mechanismus (Abb. 11). Dazu muß zunächst ein mono-

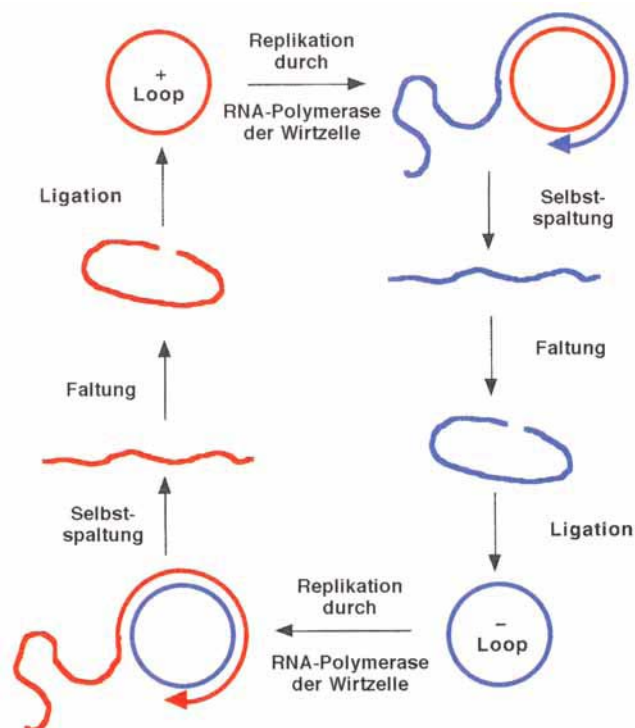


Abb. 11. LTSV-Replikation durch einen „Roll“-Mechanismus mit katalytischer Selbstspaltung der RNA-Stränge. Die blaue Schleife kann das rote, polymere Genom zu Fragmenten geeigneter Größe zerkleinern und umgekehrt.

merer RNA-Strang aus dem wachsenden, polymeren RNA-Molekül herausgeschnitten werden. Da in der Zelle keine Enzyme vorkommen, die dies bewirken können, und da das virale Genom zu klein ist, um ein solches Enzym zu kodieren, ist davon auszugehen, daß die RNA diesen Schritt selbst auslöst. Tatsächlich können bereits sehr kurze, aus nur etwa 50 Basenpaaren bestehende Abschnitte der LTSV-RNA in vitro die benötigte monomere RNA präzise abtrennen. Diese bemerkenswerte Selbstorganisation mit anschließender Modifizierung ist noch kaum verstanden, man vermutet aber, daß die katalytische Aktivität auf der dreidimensionalen Struktur der RNA-Oberfläche beruht. Die RNA verhält sich also wie ein Enzym. Die kurzen, katalytisch aktiven Abschnitte der RNA haben hochkonservierte Sequenzen, was darauf hindeutet, daß eine sequenzspezifische, dreidimensionale Struktur für die Spaltung wesentlich ist.

**3. Selbstorganisation mit zwischenzeitlicher Modifizierung.** Das Wechselspiel aus Selbstorganisation mit vorausgehender und mit nachträglicher kovalenter Modifizierung von Untereinheiten macht die sehr präzise Kontrolle über die Reihenfolge der Ereignisse im Verlauf biosynthetischer Reaktionswege möglich. Die Selbstorganisationsmechanismen dieser dritten Gruppe setzen sich zwar aus solchen der beiden zuvor besprochenen zusammen, doch kann die Struktur des Endproduktes durch sie so außerordentlich genau kontrolliert werden, daß sie separat behandelt werden müssen. Die am besten verstandenen Beispiele hierzu sind die Bacteriophagen-Morphogenese<sup>[47]</sup> und die Ribosomen-Bildung<sup>[48]</sup>, die von Nomura intensiv untersucht wurde. Dabei wurde festgestellt, daß sich in vitro eine völlig funktionstüchtige 30S-Untereinheit aus 16S-RNA und 21 Proteinen sowie die 50S-Untereinheit aus 5S-RNA, 23S-RNA und

34 Proteinen rekonstituieren lassen (Abb. 12). Die Bedeutung dieser Befunde besteht darin, daß diese Ribosomen-Bildung ein Selbstorganisationsprozeß sein muß und die Komponenten der Ribosomen daher über alle für den Aufbau des aktiven Ribosoms notwendigen Informationen verfügen müssen. Darüber

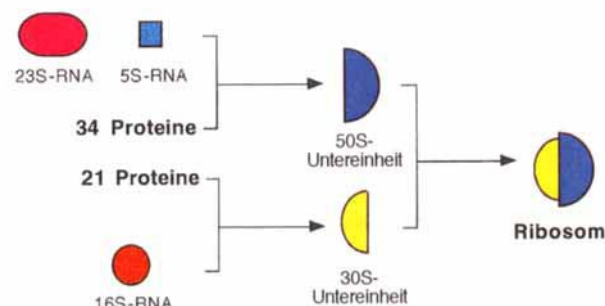


Abb. 12. Die Selbstorganisation bei der Konstruktion von Ribosomen.

hinaus ergaben Untersuchungen mit der 30S-Untereinheit, daß der Aufbau prozeß mit einer spezifischen Reihenfolge der Einzelschritte stattfindet. So kann eine stabile Zwischenstufe aus 16S-RNA und 15 Proteinen isoliert werden, wenn die Rekonstitution bei 0 °C durchgeführt wird. Dieses Intermediat läßt sich in eine funktionsfähige 30S-Untereinheit überführen, indem man die fehlenden Proteine hinzufügt und das Gemisch auf 40 °C erwärmt. Beim Aufbau des 50S-Aggregats tritt eine ähnliche Zwischenstufe auf, die aus zwei RNA-Einheiten und 20 der 34 Proteine besteht. Wegen dieses hochgeordneten, programmierten Verlaufs ist der Aufbau der komplexen Ribosomen mit hoher Präzision und Effizienz möglich.

### 2.3. Lehren aus dem Studium biologischer Systeme

Biologische Systeme weisen den Weg zu chemischen Systemen, bei denen die Vorteile der Selbstorganisation für Synthes Zwecke genutzt werden. Trotz der beeindruckenden Vielfalt der Strukturen und Funktionen im biologischen Bereich, die aus Selbstorganisationsprozessen hervorgehen, lassen sich vier gemeinsame Eigenschaften herausstellen, die der Synthetiker nutzen kann:

- Selbstorganisationsprozesse sind wegen ihrer hohen Konvergenz sehr ökonomisch.
- Stabile Assoziate mit unterschiedlichen Strukturen lassen sich rasch, gezielt und effizient aus recht einfachen Untereinheiten synthetisieren.
- Mit identischen Untereinheiten innerhalb eines supramolekularen Aggregats ist es möglich, die Zahl der erforderlichen Wechselwirkungen zu minimieren und so die für den Aufbau der Struktur notwendige Informationsmenge ökonomisch niedrig zu halten.
- Die molekulare Erkennung führt durch die vielen, schwachen, nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen zu einem dynamischen, reversiblen und „intelligenten“ Syntheseweg, der selbstkontrollierend und -korrigierend ist und zu einem thermodynamisch stabilen Produkt führt.

### 3. Ein neuer Ansatz für die chemische Synthese

Bisher war organische Synthese<sup>[29, 30]</sup> gleichbedeutend mit der Herstellung von Atomverbänden durch kontrollierte, selektive und sequentielle Knüpfung von kovalenten Bindungen. Nach dieser Methode gelang beispielsweise die Herstellung von so komplexen Verbindungen wie dem Vitamin B<sub>12</sub><sup>[49, 50]</sup> und dem Palytoxin<sup>[51]</sup>. Die Vorteile der sequentiellen Knüpfung von kovalenten Bindungen bestehen darin, daß Verbände aus kovalent aneinander gebundenen Atomen vorhersagbar und kontrolliert hergestellt werden können. Dabei können die relativen Energien der Produkte weit vom globalen thermodynamischen Minimum des Satzes von Atomen eines Moleküls entfernt sein. Der zeitliche und der Arbeitsaufwand sind allerdings derart hoch, daß ein Aufbau von Nanostrukturen nach dieser Methode als unmöglich gelten muß<sup>[52]</sup>. Um Nanostrukturen herstellen zu können, muß der Synthetiker nach neuen Konzepten und Ansätzen Ausschau halten<sup>[53–58]</sup>, um zu effizienteren Methoden zur Herstellung von Verbindungen mit den gewünschten Abmessungen zu gelangen. Mehrere Möglichkeiten bieten sich dazu an<sup>[20]</sup>:

1. *Kovalente Polymerisation*. Die repetitive Reaktion von einfachen chemischen Einheiten (Monomeren) miteinander kann unter geeigneten Bedingungen zu sehr großen Molekülen (Polymeren) führen. Zwar sind so Verbindungen mit sehr hoher Molekülmasse ( $> 10^5$  Da) zugänglich, doch ist deren molekulare Konstitution einfach und repetitiv, so daß diese Methode zum kontrollierten Aufbau<sup>[59]</sup> von dreidimensionalen Strukturen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Zwar können auch Polymere aufgrund besonderer physikalischen Eigenschaften, z. B. durch Phasentrennung<sup>[60, 61]</sup>, Nanostrukturen bilden, doch ist dieser Zugang dadurch erschwert, daß man bis auf wenige Fälle<sup>[62]</sup> die Regeln für den Aufbau der Nanostrukturen durch nichtkovalente Wechselwirkungen in solchen Polymeren nicht kennt.

2. *Nichtkovalente Polymerisation*. Hochorganisierte Strukturen können sich bilden, wenn sich viele identische Moleküle infolge nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen zusammenlagern. Die nichtkovalente Polymerisation führt so zu unterschiedlichen supramolekularen Architekturen wie Flüssigkristallen<sup>[63]</sup>, Micellen<sup>[64]</sup>, monomolekularen Schichten an Luft-Wasser-<sup>[65, 66]</sup> oder Luft-Festkörper-Grenzflächen<sup>[67–69]</sup>, Doppelschichten<sup>[70]</sup> und Langmuir-Blodgett-Filmen<sup>[71–73]</sup>. Da sich die Moleküle selbst organisieren, wird letztlich eine thermodynamisch stabile Struktur gebildet, was der Chemiker nur indirekt beeinflussen kann. Es können also Strukturen im Nanometerbereich durch nichtkovalente Polymerisation aufgebaut werden, doch sind Anwendungen derartiger Methoden<sup>[74]</sup> ohne Einbeziehung weiterer Techniken<sup>[75]</sup> dadurch eingeschränkt, daß der Prozeß nicht ausreichend kontrolliert werden kann.

3. *Selbstorganisation*. Biologische Systeme sind in der Lage, funktionsfähige Nanostrukturen mit bemerkenswerter Effizienz aufzubauen und zu modifizieren. Es liegt daher nahe, daß diese Strategie auch für die Synthese von Funktionseinheiten im Nanometerbereich hervorragend geeignet ist. Der Chemiker muß dazu ein Repertoire an Synthesemethoden entwickeln (Abb. 13), dem die Erkenntnisse aus den natürlichen Prozessen zugrunde liegen. Die sequentielle kovalente Synthese (die her-

einfache chemische Synthesebausteine

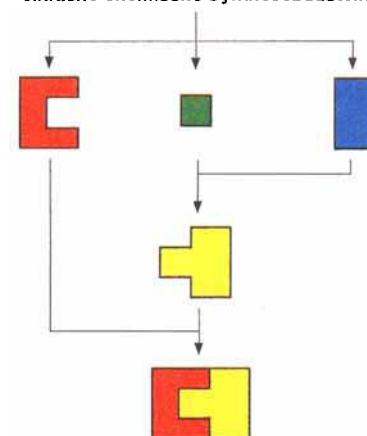


Abb. 13. Die Synthesestrategie auf der Grundlage von Selbstorganisationsprozessen. Durch die Veränderung einfacher Bausteine können komplexe chemische Einheiten entstehen.

kömmliche organische Synthese) wird hierbei zunächst dazu verwendet, Untereinheiten herzustellen, die sich dann durch nichtkovalente bindende Wechselwirkungen mit sich selbst oder mit anderen synthetisierten Bausteinen zusammenlagern und so zu stabilen, definierten supramolekularen Aggregaten führen. Für diese Vorgehensweise ist das Verständnis der nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen von größter Bedeutung. Energetisch betrachtet sind nichtkovalente bindende Wechselwirkungen im allgemeinen mehrere Größenordnungen schwächer als kovalente Bindungen. Daher müssen in den durch Selbstorganisation gebildeten Produkten große Bereiche komplementärer Oberflächen vorhanden sein, um zu stabilen Aggregaten zu gelangen. Darüber hinaus müssen die bindenden Wechselwirkungen innerhalb der Überstruktur den Entropieverlust bei der Überführung der Komponenten in einen geordneten Zustand kompensieren. Für das Design und die erfolgreiche Herstellung von selbstorganisierenden synthetischen Verbindungen ist ein Verständnis der nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen Molekülen von entscheidender Bedeutung. Die supramolekulare<sup>[76]</sup> oder Wirt-Gast-Chemie<sup>[77]</sup> ist hervorragend geeignet, um dieses Ziel zu erreichen.

### 4. Selbstorganisation in chemischen Systemen

Die Entwicklung der supramolekularen oder Wirt-Gast-Chemie hat in den seit Pedersens Entdeckung der Kronenether<sup>[78]</sup> vergangenen 29 Jahren viele supramolekulare Verbindungen hervorgebracht. Wir wollen die supramolekulare Chemie hier nicht umfassend behandeln und verweisen den Leser auf mehrere Übersichtsartikel<sup>[79]</sup> und Monographien<sup>[80]</sup>. Die Zahl der Veröffentlichungen über die Selbstorganisation chemischer Systeme hat von 170 zwischen 1985 und 1989 auf weit über 1000 in den Jahren 1990 bis 1995 zugenommen. Wir werden uns daher hier darauf beschränken, einen Überblick über die Wechselwirkungen, die zum Aufbau von großen molekularen Ensembles genutzt wurden, und ihre Anwendung bei der Selbstorganisation zur Bildung von Nanostrukturen zu geben.



# 4.1. Cyclodextrine

Die Cyclodextrine<sup>[81, 82]</sup> (CDs) sind cyclische Oligosaccharide (Abb. 14) aus sechs oder mehr  $\alpha$ -1,4-verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten und werden nach deren Zahl benannt:  $\alpha$ -CD besteht aus sechs,  $\beta$ -CD aus sieben und  $\gamma$ -CD aus acht Einheiten. Das auffälligste Strukturmerkmal (Abb. 15) dieser kleineren Cyclodextrine ist ihr starrer, wohldefinierter Hohlraum, der

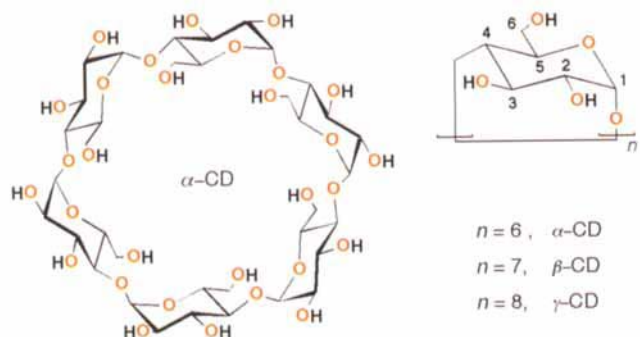


Abb. 14. Die chemischen Strukturen der Cyclodextrine.

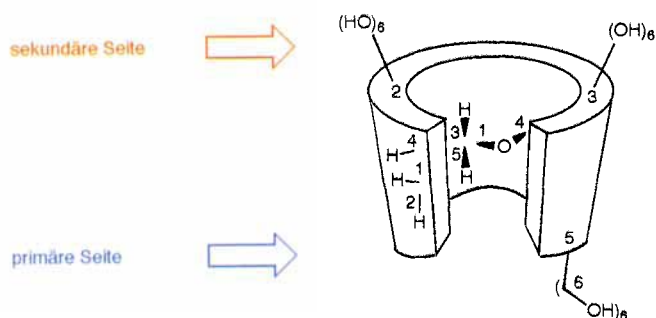


Abb. 15. Die Globalstruktur des  $\alpha$ -Cyclodextrins.

aus der schalenförmigen Gesamtstruktur der Moleküle resultiert. Die obere Öffnung der Schale ist umsäumt von den sekundären Hydroxygruppen an C2 und C3 der Glucopyranose-Einheiten. Der Schalenboden ist umgeben von den primären Hydroxygruppen an C6. Im Schaleninneren befinden sich die glycosidischen Sauerstoffatome sowie die Wasserstoffatome an C3 und C5 der Glucose-Einheiten. Dieser starre, relativ hydrophobe Hohlraum der Cyclodextrine ist die Ursache für ihre große Bereitschaft, Gastmoleküle aller Art aufzunehmen. In solchen Fällen sind Teile des Gastmoleküls in der Cavität des Cyclodextrins gebunden. Über die hierbei beteiligten Wechselwirkungen ist viel diskutiert worden<sup>[81, 83–85]</sup>, doch scheint die Stabilität der Komplexe auf mehreren unterschiedlichen, relativ schwachen Wechselwirkungen zu beruhen wie van-der-Waals-Kräften, hydrophoben Wechselwirkungen<sup>[86]</sup> und der Freisetzung von „energiereichen“ Wassermolekülen<sup>[81]</sup> aus dem Hohlraum. Zu welchem Anteil jeder dieser Effekte beiträgt hängt vom Cyclodextrin, vom Lösungsmittel und vom Gastmolekül ab. Cyclodextrine sind seit 1891 bekannt, die erste detaillierte Beschreibung ihrer Isolierung veröffentlichte Schardinger 1903<sup>[87]</sup>. Seitdem wurden diese auch natürlich vorkommenden molekularen Rezeptoren in vielfacher Hinsicht genutzt. Cramer<sup>[88]</sup> zeigte, daß Cyclodextrine mit sehr unterschiedlichen Substraten Ein-

schlußkomplexe bilden können. Diese Eigenschaft machten sich Griffiths und Bender<sup>[89]</sup> in ihrer richtungsweisenden Arbeit über Enzymmimetica zunutze. Das Potential der Cyclodextrine als Katalysatoren wurde von Tabushi<sup>[90]</sup> und Breslow<sup>[91]</sup> weiter ausgebaut. Cyclodextrine wurden auch in Übergangsmetallkomplexen als Liganden der zweiten Sphäre verwendet<sup>[92]</sup>. Seit kurzem jedoch hat sich der Schwerpunkt der Cyclodextrinforschung auf ihre Anwendung als vorgeformte Komponenten<sup>[93]</sup> zum Aufbau von Nanostrukturen durch Selbstorganisationsprozesse verlagert. Wegen ihrer ausgeprägten Neigung, sehr unterschiedliche Gastmoleküle in wässriger Lösung stark zu komplexieren, wurden Cyclodextrine häufig als Bausteine zur Konstruktion von Funktionseinheiten im Nanometerbereich verwendet.

In Rotaxanen<sup>[94]</sup> ist ein hantelförmiger Bestandteil von einem Makrocyclus umgeben, wobei die beiden Komponenten eher mechanisch als durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Eine weit verbreitete Methode<sup>[57]</sup> zur Synthese von Rotaxanen ist das „Aufädeln“ (Abb. 16). Dabei macht man

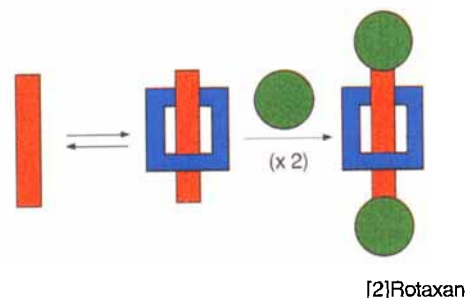


Abb. 16. Schematische Darstellung der Synthese eines [2]Rotaxans durch Aufädeln.

sich die nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen zwischen dem stabförmigen Teil der Hantel und dem Makrocyclus zunutze. Der Komplex aus diesen beiden Komponenten kann dann mit blockierenden Endgruppen („Stoppern“) versehen werden, um so zu einem [2]Rotaxan zu gelangen. (Das Präfix [2] gibt die Zahl der mechanisch miteinander verknüpften Bauteile des Moleküls an.) Es leuchtet ein, daß sich unter Nutzung der mäßig selektiven Bindungseigenschaften der Cyclodextrine mit den unterschiedlichen Gastmolekülen, Rotaxane aufbauen lassen sollten. Die erste erfolgreiche Synthese von [2]Rotaxanen aus einem  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkan und  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CD wurde bereits 1981 von Ogino<sup>[95]</sup> beschrieben. Die Reaktion des Diaminoalkans mit dem CD führt zu einem Einschlußkomplex, aus dem man nach Umsetzung mit  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]$  das [2]Rotaxan erhält (Abb. 17). Die terminalen Metallkomplex-Einheiten sind offen-

Abb. 17. Cyclodextrin-Rotaxane aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -CD (rot dargestellt) und  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkanen mit Cobaltkomplexen als blockierenden Gruppen nach Ogino [95].

sichtlich so sperrig, daß das Diaminoalkan nicht aus dem Cyclodextrin entweichen kann. Bei der von Wylie und Macartney beschriebenen Selbstorganisation von Cyclodextrinen und Metallkomplexen zu [2]Rotaxanen<sup>[96]</sup> spielt die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten – des  $\alpha$ -CDs, des 1,1''-( $\alpha,\omega$ -Alkandiyl)bis(4,4'-pyridylpyridinium)dibromids **1** und des Pentacyanoferrat(II)-Salzes – keine Rolle. Das Versetzen einer wäßrigen Lösung des Komplexes  $[1 \cdot \alpha\text{-CD}]$  mit festem  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  führt rasch zur Bildung des [2]Rotaxans **2** (Abb. 18). Die Reaktion läßt sich anhand einer Metall-Ligand-

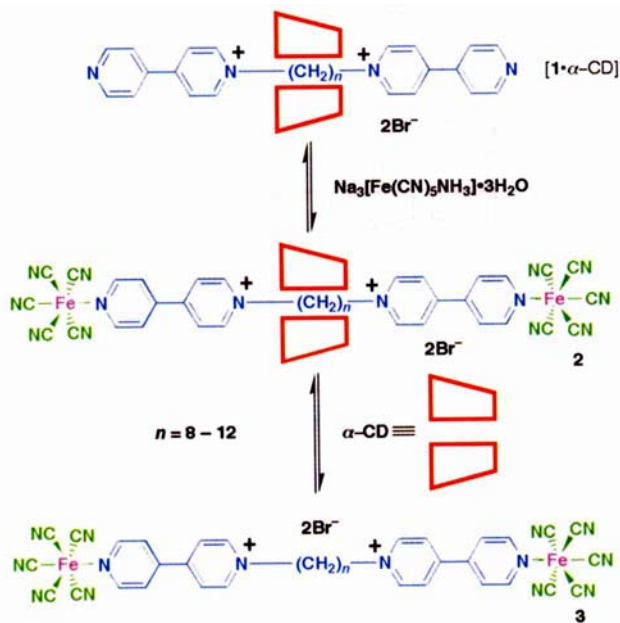


Abb. 18. [2]Rotaxan auf Cyclodextrinbasis nach Macartney und Mitarbeitern.

Charge-Transfer-Bande im Vis-Spektrum sowie anhand von zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Signalsätzen für die Ligandenprotonen – eine direkte Folge der durch das aufgefädelt CD erzwungenen Asymmetrie – verfolgen. Das [2]Rotaxan kann auch durch Zugabe des  $\alpha$ -CDs zu einer Lösung des verbrückten zweikernigen Eisenkomplexes **3** erhalten werden, was darauf hindeutet, daß zunächst eine Pentacyanoferrat(II)-Einheit langsam abgespalten wird und so intermediär ein Semirotaxan entsteht. Dieses wird durch Assoziation des Pentacyanoferrat(II)-Komplexes an den freien Pyridinliganden wieder mit einer blockierenden Endgruppe versehen. Dabei erhöht der Einschluß des Dikations im Inneren des  $\alpha$ -CDs die Stabilität der koordinativen Bindung zwischen dem terminalen Pyridinrest und der Pentacyanoferrat(II)-Einheit. Wegen dieser Dissoziation ist aber die Klassifizierung des Komplexes als echtes Rotaxan nicht korrekt, denn es ist nicht klar, inwieweit die Endgruppen durch mechanische Blockierung den Zerfall des Komplexes verhindern. Daher ist es zutreffender, diesen Komplex als Pseudorotaxan<sup>[97]</sup> zu bezeichnen.

Rao und Lawrence<sup>[98]</sup> haben aus dem Bisammoniumsalz **4** und Per-2,6-dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin (DM $\beta$ CD) **5** eine „aufgefädelt molekulare Schleife“ konstruiert (Abb. 19). Versetzt man eine Lösung des Komplexes  $[4 \cdot 5]$  mit Natriumtetraphenylborat, erhält man einen Niederschlag des [2]Rotaxans **6** in 71 % Ausbeute. Die Zusammensetzung des Produktes wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. FAB-massenspek-

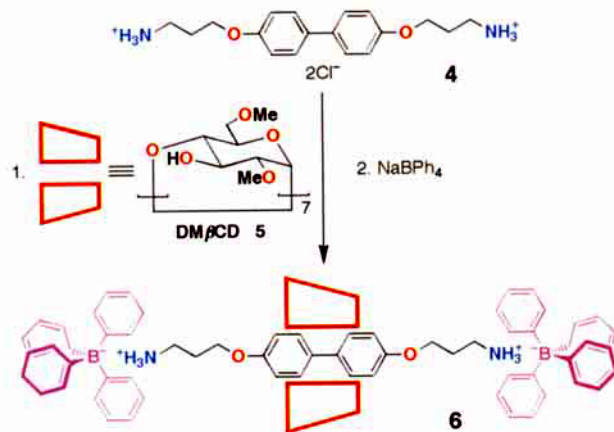


Abb. 19. Die durchfädelt, molekulare Schleife mit DM $\beta$ CD nach Lawrence und Mitarbeitern.

trometrisch werden erwartungsgemäß nur Fragment-Ionen festgestellt, allerdings läßt sich **6** unverändert an Cellulose chromatographieren. Unklar ist, ob die Tetraphenylborat-Ionen in **6** tatsächlich als Stopper oder lediglich als Gegenionen fungieren. Da Ammoniumtetraphenylborat-Salze in polaren Lösungsmitteln im allgemeinen als solvensgetrennte Ionenpaare vorliegen<sup>[99]</sup>, ist es wahrscheinlich, daß **6** hauptsächlich durch die Wechselwirkungen zwischen **4** und **5** stabilisiert wird und die mechanische Blockade an den Kettenenden kaum oder gar nicht zur Stabilität des Komplexes beiträgt.

Über die Selbstorganisation von [2]Rotaxanen aus Cyclodextrinen und kovalent gebundenen Stoppern wurde von zwei Arbeitsgruppen berichtet<sup>[100, 102]</sup>. Isnin und Kaifer<sup>[100]</sup> beschäftigten sich mit der Selbstorganisation von asymmetrischen, zwitterionischen [2]Rotaxanen mit  $\alpha$ -CD. Alkyl(ferrocenylethyl)dimethylammonium-Salze können sowohl mit  $\alpha$ -CD als auch mit  $\beta$ -CD wechselwirken (Abb. 20). Als Anknüpfungspunkt für blockierende Endgruppen steht eine Carboxylatgruppe am Ende der Alkylkette zur Verfügung. In wäßriger Lösung werden **7** und **8** von  $\alpha$ -CD gebunden, wobei die Assoziationskonstante vom pH abhängt ( $K_a(7) = 425$  (pH = 2.6),  $71 \text{ M}^{-1}$  (pH = 8.0)). Die Reaktion der Komplexe  $[7 \cdot \alpha\text{-CD}]$  und  $[8 \cdot \alpha\text{-CD}]$  mit Kalium-5-amino-2-naphthalinsulfonat und dem

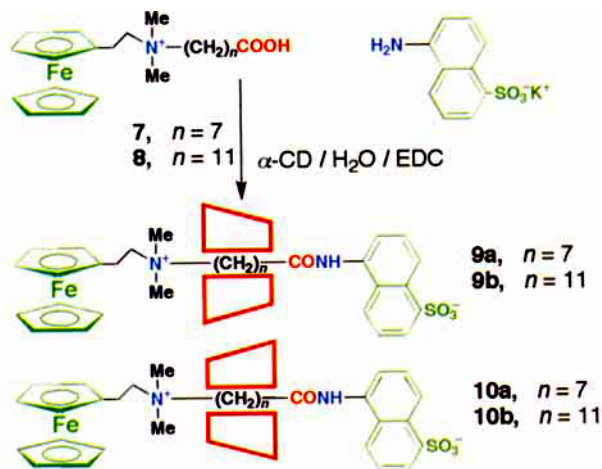


Abb. 20. Isomere zwitterionische [2]Rotaxane mit  $\alpha$ -Cyclodextrinen von Kaifer und Isnin.



Kupplungsreagens 1-Ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid (EDC; 1 Äquiv.) führt zu den isomeren zwitterionischen [2]Rotaxanen **9a** und **10a** bzw. **9b** und **10b**. Die Isomere konnten getrennt<sup>[101]</sup> und die relative Orientierung der  $\alpha$ -CD-Komponente eines jeden Isomers entlang der asymmetrischen Hantel ermittelt werden. Interessanterweise sind **9a** und **10a** stabil, während **9b** und **10b** langsam dissoziieren.

Wenz und Mitarbeiter<sup>[102]</sup> verwendeten statt eines hydrophilen Cyclodextrins, das ein hydrophobes Gastmolekül bindet, ein lipophiles, das in inerten organischen Lösungsmitteln kationische Gastmoleküle binden kann, und gelangten so zu einem lipophilen [2]Rotaxan. Heptakis(3-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-butyl)- $\beta$ -cyclodextrin **11** (Abb. 21) wurde aus chemisch modifiziertem

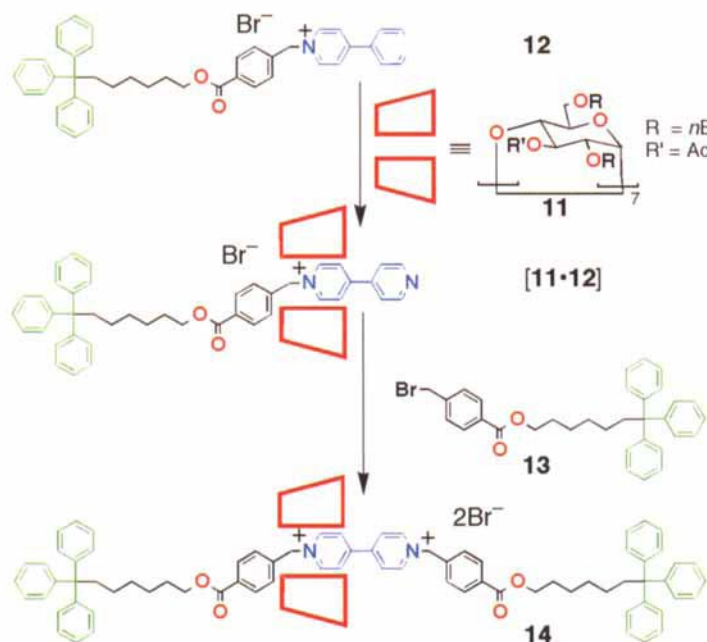


Abb. 21. Ein lipophiles [2]Rotaxan mit einem chemisch modifiziertem Cyclodextrin von Wenz und Mitarbeitern.

$\beta$ -CD erhalten. Das Pyridylpyridiniumsalz **12** konnte ausgehend von Triphenylmethan in neun Stufen synthetisiert werden. Die Bindung von **12** im Hohlraum des Cyclodextrins **11** ließ sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen, und die Assoziationskonstante in  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde zu  $450\text{ M}^{-1}$  bestimmt. Durch die Umsetzung des Komplexes **[11·12]** mit dem Benzylbromid **13** konnte das freie Ende blockiert und so das [2]Rotaxan **14** in 20% Ausbeute erhalten werden. Im  $^{252}\text{Cf}$ -Plasmadesorptions-Massenspektrum von **14** ist das Signal bei  $m/z$  3293 für das Molekül-Ion des intakten [2]Rotaxans recht intensiv. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, daß das Wirtmolekül auch im [2]Rotaxan  $C_7$ -symmetrisch ist. Für die beiden  $\text{CH}_2\text{N}^+$ -Gruppen werden allerdings unterschiedliche Signale (ein AB-System bzw. ein Singulett) erhalten, was auf die Asymmetrie des [2]Rotaxans entlang der Hauptachse zurückzuführen ist.

Auch Polyrotaxane<sup>[103]</sup> mit Cyclodextrinen sind beschrieben worden. Harada und Mitarbeiter<sup>[104]</sup> berichteten über ein Polyrotaxan auf der Basis von Poly(ethylenglycol)diamin (PEG-DA) **15**. Polyethylenglycol bildet mit  $\alpha$ -CD bekanntermaßen einen Einschlußkomplex<sup>[104]</sup>. Analog wurde aus 2,4-Dinitro-

fluorbenzol **16** und **15** in einer gesättigten Lösung von  $\alpha$ -CD in DMF nach aufwendiger Reinigung das Polyrotaxan **17** in 60% Ausbeute erhalten (Abb. 22). Die Molekülmasse von **17** beträgt etwa 25000 Da, was einer Hantel mit 22  $\alpha$ -CD-Einheiten entspricht. In späteren Arbeiten<sup>[105]</sup> zeigten Harada et al., daß sich Polyrotaxane als Template für die Synthese von röhrenförmigen

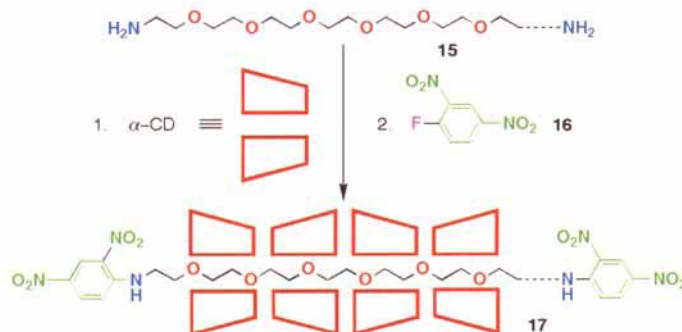


Abb. 22. Ein Polyrotaxan aus  $\alpha$ -Cyclodextrinen synthetisiert von Harada und Mitarbeitern.

Polymeren eignen. So wurden durch Reaktion der Hydroxygruppen von  $\alpha$ -CDs, die auf ein Polyethylenglycol-Gerüst (Molekülmasse 1450 Da) aufgefädelt worden waren, mit Epichlorhydrin die CD-Ringe miteinander verknüpft und nach dem Entfernen der blockierenden Gruppen mit einer starken Base lange, röhrenförmige Verbindungen mit einer mittleren Molekülmasse von 20000 Da erhalten.

Wenz und Keller<sup>[106]</sup> gelang es,  $\alpha$ -CDs auf die Poly(iminooligomethylen)-Ketten **18a** und **18b** aufzufädeln. Die Umsetzung von **18a** mit  $\alpha$ -CD (Abb. 23) war nach 2 h abgeschlossen ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle), während die entsprechende Reaktion mit **18b** für das Erreichen des Gleichgewichts 170 h benötigte. Diese lange Reaktionszeit ist im Einklang mit der Annahme einer schrittweisen Auffädelung der  $\alpha$ -CD-Einheiten: Dabei muß jedes freie CD-Molekül zunächst ein Kettenende finden, und die bereits aufgefädelten CD-Moleküle müssen zur Mitte der Polymerkette rücken, um Platz für das hinzukommende CD-Molekül zu schaffen. Durch die nichtregiospezifische Reaktion der Polymerkette mit Nicotinsäurechlorid sollten sich

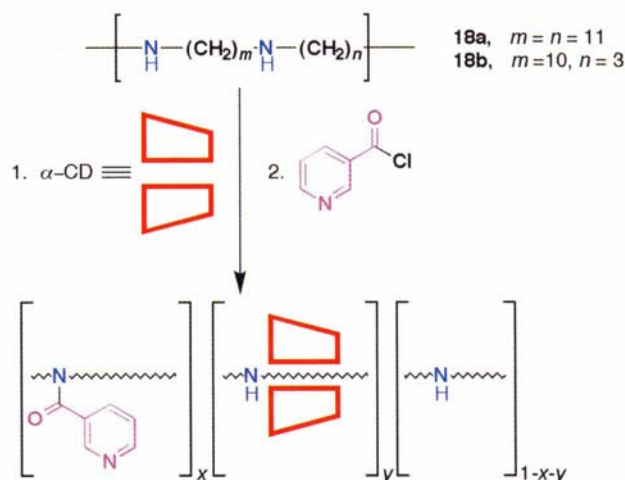


Abb. 23. Das  $\alpha$ -Cyclodextrin-Polyrotaxan von Wenz und Keller.

die CD-Einheiten zwischen zwei Nicotinamidgruppen mechanisch blockieren lassen, und man erwartet als Produkt ein heterogenes Polymer mit Nicotinoyl-substituierten, CD-kooordinierten und nichtkooordinierten Iminooligomethylen-Regionen (Anteile  $x$ ,  $y$  bzw.  $1 - x - y$ ; Abb. 23). Die Analyse der Reaktionsprodukte aus **[18b-( $\alpha$ -CD)]** und Nicotinsäurechlorid deutet auf die Bildung eines Polyrotaxans hin, dessen mittlere Molekülmasse durch Laserlicht-Streuung zu  $(55\,000 \pm 5000)$  Da bestimmt wurde. Das isolierte Material besitzt einen Polymerisationsgrad von  $55 \pm 5$ . Damit sind im Mittel 37  $\alpha$ -CD-Einheiten permanent aufgefädelt.

Die Verwendung von CDs als Bausteine für die Bildung von komplexen selbstorganisierten molekularen Architekturen blieb nicht auf die Synthese von Rotaxanen beschränkt. Lawrence und Mitarbeiter<sup>[107]</sup> stellten ein selbstorganisiertes, Häm-enthaltendes Proteinmimetikum aus einem Tetraarylporphyrin und DM $\beta$ CD her (Abb. 24). Das Tetraammonium-Porphyrin **19** bil-

rat-Ionen, zwei Na<sup>+</sup>-Ionen, zwei DM $\beta$ CD-Einheiten und einer Tetraarylporphyrin-Einheit – und hat eine Molekülmasse von  $> 5000$  Da. Da die als Stopper verwendete Ammoniumtetraphenylborat-Einheit in polaren Lösungsmitteln als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt<sup>[99]</sup>, ist anzunehmen, daß die kinetische Stabilität von **20** nicht besonders hoch ist.

Die Synthese von ineinandergreifenden cyclischen Molekülen (Catenanen<sup>[108]</sup>) fasziniert und inspiriert Wissenschaftler seit über 75 Jahren<sup>[109–111]</sup>. Die effiziente Synthese solcher Systeme, die bis vor kurzem nicht allgemein zugänglich waren, setzt voraus, daß ein Ring auf eine offenkettige Vorstufe des zweiten Rings gefädelt wird und daß diese Anordnung erhalten bleibt, bis der zweite Ring geschlossen ist (Abb. 25); ein Makrocyclus

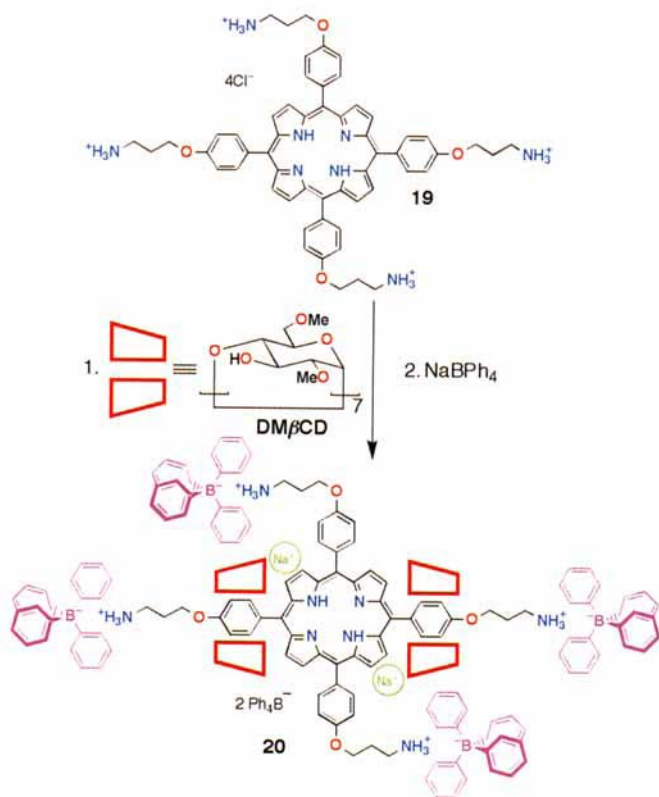


Abb. 24. Durch Selbstorganisation hergestelltes Häm-abhängiges Protein-Mimetikum aus der Arbeitsgruppe von Lawrence.

det in Gegenwart von DM $\beta$ CD in zehnfachem Überschuß in wäßriger Lösung bei pH 6 einen Einschlußkomplex. Dies wird anhand der Verschiebung der Soret-Absorptions-Bande des Tetraammonium-Porphyrins von  $\lambda = 444$  nach 418 nm sowie anhand der Hochfeldverschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Protonen H3 und H5 der DM $\beta$ CD-Einheiten deutlich. Der Komplex scheidet sich aus wäßriger Lösung bei Zugabe von Natriumtetraphenylborat als Feststoff ab. Dabei werden pro Molekül zwei Na<sup>+</sup>-Ionen eingebaut, die sich durch Komplexbildung mit [18]Krone-6 wieder entfernen lassen. Der Komplex **20** besteht aus insgesamt elf Komponenten – sechs Tetraphenylbo-

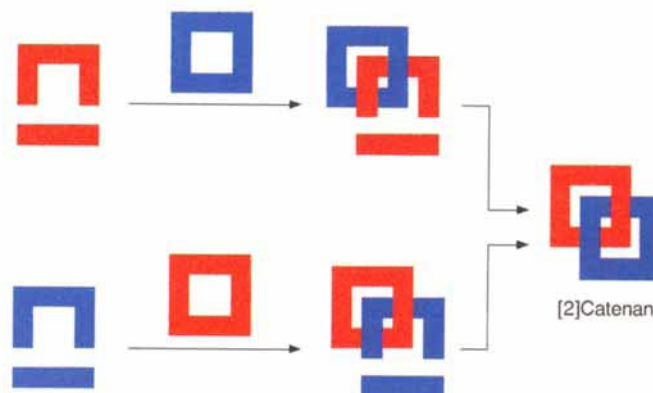


Abb. 25. Konstruktion von [2]Catenanen auf unterschiedlichen Reaktionswegen. Der rote Ring kann mit Hilfe des Templates (blauer Ring) geschlossen werden (oberer Weg) oder umgekehrt.

fungiert also bei der Synthese des anderen als Templat. Derartige Voraussetzungen lassen sich am leichtesten schaffen, indem man nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den Komponenten nutzt. Über Versuche zur Catenan-Synthese wurde erstmals 1958 von Lüttringhaus, Cramer, Prinzbach und Henglein berichtet<sup>[112]</sup>. Sie beabsichtigten, unter Nutzung von schwachen nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen zwischen  $\alpha$ -CD und aromatischen Gastmolekülen mit langkettigen Sulfanylalkoxy-Substituenten durch oxidative Thiolkupplung nach der Makrocyclisierung ein Cyclodextrin-Catenan herzustellen, was aber nicht gelang. Inzwischen sind viele CD-Catenane synthetisiert worden<sup>[113]</sup>. So bindet DM $\beta$ CD in D<sub>2</sub>O das Bitolyl-Diamin **21** (Abb. 26). Die Umsetzung mit Terephthaloylchlorid bei 5 °C in 0.01 N NaOH-Lösung in Gegenwart von DM $\beta$ CD führt zu einem Gemisch aus [2]- und [3]Catenanen. Die [2]Catenane **22** und **23** werden in 3 bzw. 0.8 % Ausbeute erhalten und die zueinander isomeren [3]Catenane **24a** und **24b** als äquimolares Gemisch in 1.1 % Ausbeute<sup>[114]</sup>. Die Charakterisierung der Verbindungen als Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Isomere gelang <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch. Die niedrigen Ausbeuten der Catenane im Vergleich zu den etwas höheren der nicht ineinandergreifenden, makrocyclischen Oligoamide (der Bisamid-Makrocyclus entstand in 12, der Tetraamid-Makrocyclus in 3 % Ausbeute) deuten darauf hin, daß DM $\beta$ CD die Makrocyclisierungen zu den Catenanen inhibieren könnte. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **22** ergab, daß sich die Bitolyl-Einheiten im Innern des Cyclodextrins befinden.



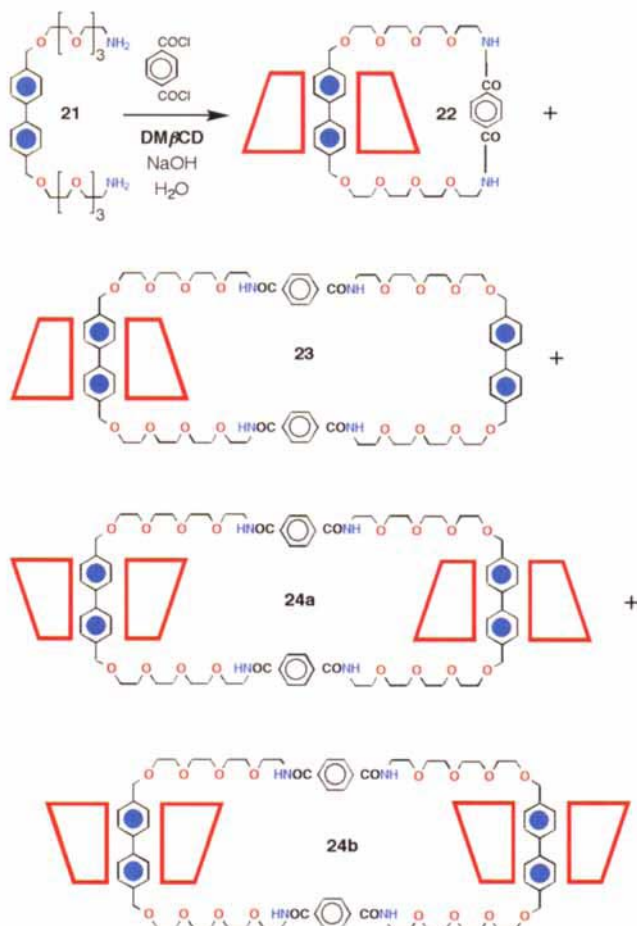


Abb. 26. Die erste erfolgreiche Synthese von einigen CD-Catenanen mit DMF/CD (rote Kästen).

Überraschenderweise scheinen zwischen dem Bisamid-Makrocyclus und dem CD-Ring keine Wasserstoffbrückenbindungen zu bestehen.

Die Variationsmöglichkeiten, mit denen selbstorganisierte Assoziate auf der Basis der Bindungsaffinität der CDs gegenüber sehr unterschiedlichen Gastmolekülen entwickelt werden können, sind groß. Die Wechselwirkung der CDs mit den Substraten ist zwar stark, aber nur in einem sehr allgemeinen Sinn als gerichtet zu bezeichnen. In den nächsten beiden Abschnitten werden wir nichtkovalente bindende Wechselwirkungen diskutieren, die sehr viel stärker gerichtet sind.

## 4.2. Die Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung ist wegen ihrer hohen Selektivität und Richtungsabhängigkeit ideal für die Konstruktion und die Stabilisierung von großen, nichtkovalent verknüpften, molekularen und supramolekularen Architekturen geeignet. Tatsächlich findet man hierfür im biologischen Bereich viele Beispiele, von denen die Tertiärstrukturen von DNA und Proteinen die bekanntesten sind. Wasserstoffbrückenbindungen werden

gebildet, wenn ein Donor (D) mit einem aciden Wasserstoffatom und ein Acceptor (A) mit freien Elektronenpaaren auf einen Abstand angenähert werden, der kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Radien von A und D (Abb. 27). Es hat viele Ansätze gegeben, die Natur der Wasserstoffbrückenbindung zu

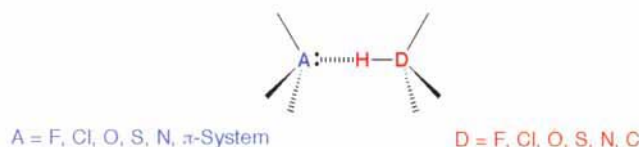


Abb. 27. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem aciden Wasserstoffatom (H-Brücken-Donor D) und einem geeigneten Acceptor A.

verstehen<sup>[115]</sup>, doch steht eine völlig zufriedenstellende Theorie zur Erklärung aller Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung noch aus. Wahrscheinlich müssen mehrere Beiträge herangezogen werden (Abb. 28), wobei deren relative Gewichtung von den jeweiligen Eigenschaften des betreffenden Systems abhängt. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung<sup>[116]</sup> kann zwischen  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei  $\text{D-H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen und  $13 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Fall der  $\text{Cl-H} \cdots \text{Cl}^-$ -Wechselwirkung liegen. Die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung wurde intensiv mit statistischen<sup>[117]</sup> und röntgenographischen Methoden<sup>[118–120]</sup> untersucht<sup>[121]</sup>. Auf der Grundlage der Röntgenbeugungsdaten sind Regeln für den Aufbau von Überstrukturen durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten aufgestellt worden<sup>[122]</sup>, doch scheint das Ergebnis des Aufbaus von vielen Faktoren abzuhängen.

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich mit der Kontrolle molekularer Architekturen im Festkörper durch Netze aus Wasserstoffbrückenbindungen beschäftigt<sup>[92, 123]</sup>. Etter<sup>[124]</sup> konnte die Nützlichkeit der Wasserstoffbrückenbindung für das Design von organischen Festkörpern demonstrieren. Anhand der Ergebnisse der durch H-Brücken vermittelten Cokristallisation von Diarylharnstoffen<sup>[125]</sup> und acyclischen Imiden<sup>[126]</sup> mit einer Vielzahl von Verbindungen konnten allgemeine Regeln über die durch H-Brücken gesteuerte, molekulare Erkennung zwischen diesen Verbindungen aufgestellt und Aufschluß über de-

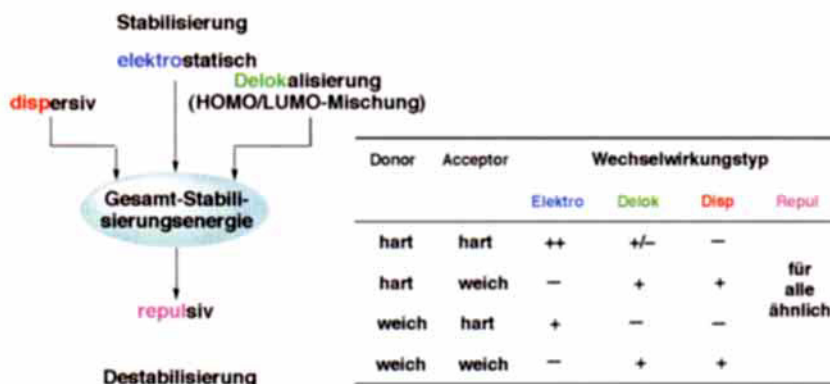


Abb. 28. Relative Beiträge der unterschiedlichen Wechselwirkungen zur Gesamtbindungsstärke einer Wasserstoffbrücke (Tabelle in Anlehnung an Lit. [261]).

ren bevorzugte Wasserstoffbrückenbindungsmuster erhalten werden<sup>[127]</sup>. 2-Aminopyrimidin **25** hat je zwei äquivalente H-Brücken-Donoren und -Acceptoren (Abb. 29). Die Kristallstruktur von **25**<sup>[128]</sup> zeigt, daß beide Donoren und beide Acceptoren für die Bildung eines Stranges herangezogen werden. Durch Zugabe von Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren entstehen je nach Art der Säure heteromere Strukturen. Aus der Stöchiometrie des Kristalls und den in Abbildung 29 dargestellten vier Strukturtypen wurden allgemeine Regeln für die bevorzugte Bildung von H-Brücken zwischen Donoren und Acceptoren in diesen Systemen abgeleitet<sup>[127]</sup>.

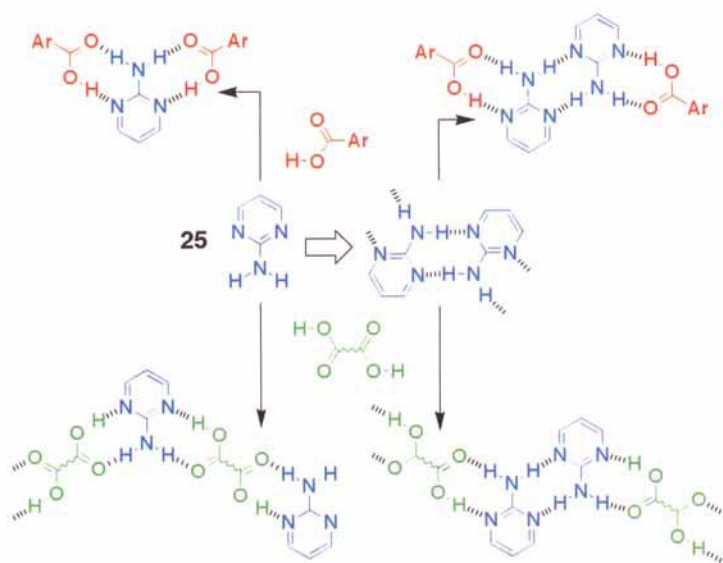


Abb. 29. Cokristalle aus 2-Aminopyrimidin (blau), Carbonsäuren (rot) und Dicarbonsäuren (grün).

Der Aufbau von ferngeordneten Überstrukturen im Festkörper durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einfachen Bausteinen wurde von Wuest et al. untersucht<sup>[129–131]</sup>. Sie stellten fest<sup>[129, 130]</sup>, daß das Pyridon-Dimer zur kontrollierten molekularen Aggregation verwendet werden kann, und entwickelten darauf aufbauend das „Tekton“ **26**<sup>[131]</sup> (Abb. 30), das aus einem starren Tetraarylmethangerüst besteht, an dem vier Pyridon-Einheiten in definiertem Abstand zum Kern angebracht sind. Die Kristallisation von **26** aus einem

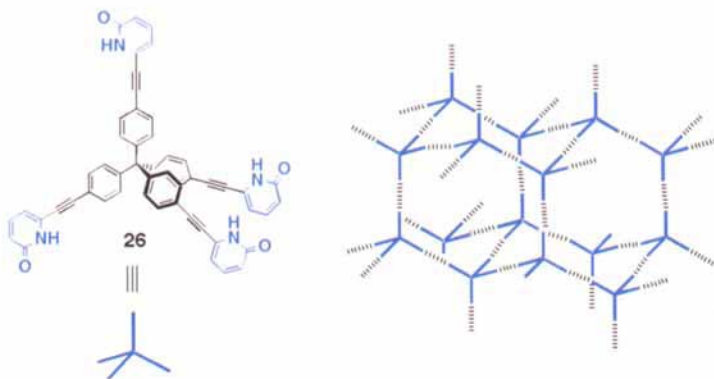


Abb. 30. Ein diamantähnliches Netz aus H-verbrückten „Tektone“ (blau), das auf der molekularen Erkennung zwischen Pyridongruppen basiert.

Butansäure/Methanol/Hexan-Gemisch lieferte Kristalle mit der ungefähren Zusammensetzung  $26 \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ . Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß sich das Tekton über Wasserstoffbrückenbindungen zu diamantartigen Netzen<sup>[132]</sup> zusammengelagert hat, die einander durchdringen und in deren Hohlräumen sich Butansäuremoleküle befinden (Abb. 30). Ähnliche Ergebnisse erhält man durch Kristallisation von **26** in Gegenwart von anderen Carbonsäuren, z. B. Propionsäure.

Hamilton und Mitarbeiter<sup>[133]</sup> zeigten, daß sich der Aufbau von faltblattähnlichen Festkörper-Überstrukturen über Wasserstoffbrückenbindungen steuern läßt. Interessanterweise kann die Selbstorganisation zu Festkörper-Überstrukturen durch protoneninduzierte Änderungen der Konformation ausgelöst werden<sup>[134]</sup>. In der freien Base 2,6-Diamidopyridin **27** sind die H-Brücken-Donoren und -Acceptoren parallel angeordnet (Abb. 31). Die Protonierung des Pyridin-Stickstoffatoms führt zu einer Konformationsänderung, so daß die Amidcarbonyl-Sauerstoffatome intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können und die Amidprotonen nach außen gerichtet werden. In dieser Konformation kann das Pyridinium-Ion im Festkörper mit dem Diarylphosphat-Gegenion über Wasserstoffbrückenbindungen unendliche Ketten bilden (Abb. 31).

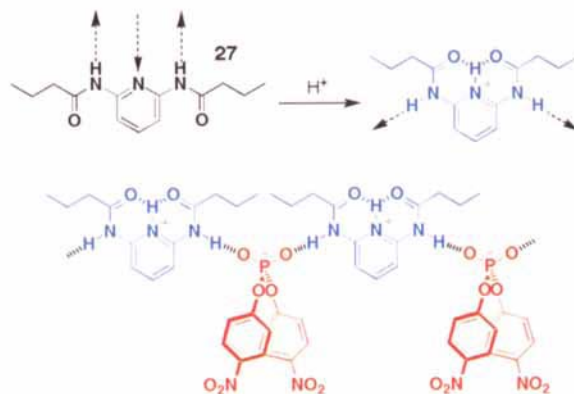


Abb. 31. Die Konformationsänderung, die durch Protonierung hervorgerufen wird, führt zu einer H-Brücken-vermittelten Selbstorganisation.

Hamilton und Mitarbeiter konnten dieses Konzept auch auf (2+2)-Aggregate in Lösung übertragen<sup>[135]</sup>, die durch ein Netz aus H-Brücken zusammengehalten werden. Sie wiesen auch nach<sup>[136]</sup>, daß einfache Dicarbonsäuren durch Wasserstoffbrückenbindungen die molekulare Aggregation im festen Zustand steuern können. So bilden sechs Moleküle einer geeignet funktionalisierten Isophthalsäure ein hexameres Aggregat, das durch zwölf H-Brücken stabilisiert wird. Wasserstoffbrückenbindungen können auch zum Aufbau von stabförmigen Festkörperstrukturen herangezogen werden. Die Kristallisation des Triamids **28**<sup>[137]</sup> (Abb. 32) aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  führt zu großen stabförmigen Kristallen mit bis zu 1 cm Länge! Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß die Triamidmoleküle Stapel bilden, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den drei Amid-NH-Gruppen eines Moleküls und den Amid-CO-Gruppen eines anderen zusammengehalten werden.

Lehn et al.<sup>[138]</sup> nutzten zueinander komplementäre Bausteine, um durch Selbstorganisation hochgeordnete Stränge im



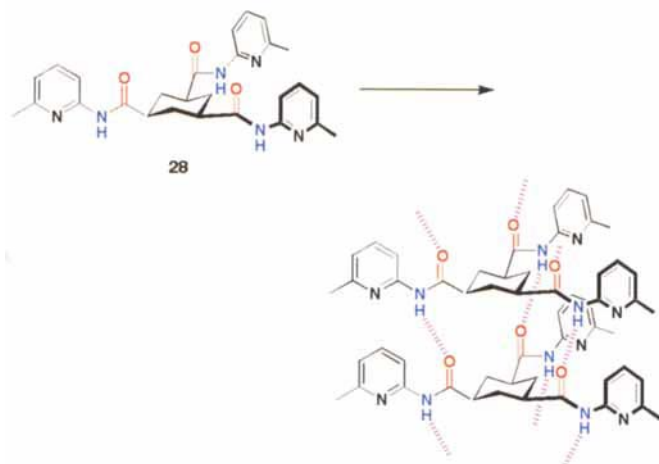


Abb. 32. Selbstorganisation von molekularen Stäben durch H-Brücken zwischen Amidgruppen.

Festkörper zu konstruieren. Die Cokristallisation der Barbitursäuren **29** mit den 2,4,6-Triaminopyrimidinen **30** liefert unendliche H-verbrückte Stränge (Abb. 33), in denen sich die Gruppen A an der Barbitursäure und die Gruppen B am Triaminopyrimidinkern auf entgegengesetzten Seiten der Strang-Hauptachse befinden. Dadurch sollte es möglich sein, Cokristalle mit bestimmten makroskopischen Eigenschaften herzustellen, womit sich Wege zum rationalen Design von Kristallstrukturen für spezifische Anwendungen eröffnen.

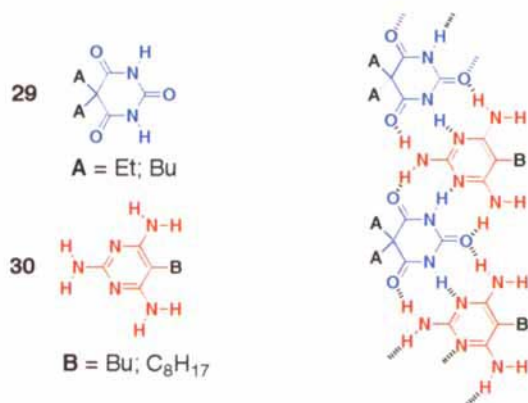


Abb. 33. Die Cokristallisation von Barbitursäuren mit Triaminopyrimidinen führt im Festkörper zu voneinander getrennten Strängen, die intern durch H-Brücken zusammengehalten werden.

Whitesides und Mitarbeiter<sup>[139–143]</sup> haben das starke, mehrfach H-verbrückte Gitter aus Cyanursäure **31** und Melamin **32** dazu verwendet, Nanostrukturen in Lösung<sup>[139, 140]</sup> aufzubauen und die Strukturbildung im Festkörper<sup>[141, 142]</sup> zu kontrollieren. Die Reaktion von **31** mit **32** führt zum unlöslichen 1:1-Komplex **[31·32]** (Abb. 34). Die Anbindung der drei Melamin-Einheiten an eine zentrale „Nabe“ (englisch: hub) **H** (Abb. 35) führt zu Verbindungen vom Typ **33**, in denen die Cyanursäure-Einheiten ähnlich angeordnet sind wie im Cyanursäure-Melamin-Gitter. Aus **33** entsteht mit drei Äquivalenten der Alkylcyanursäure **34** in CDCl<sub>3</sub> der extrem stabile 3:1-Komplex **35**, bei dem eine Schicht der Cyanursäure-Melamin-Grundstruktur durch das trisubstituierte Benzol **H** überdacht ist. Die

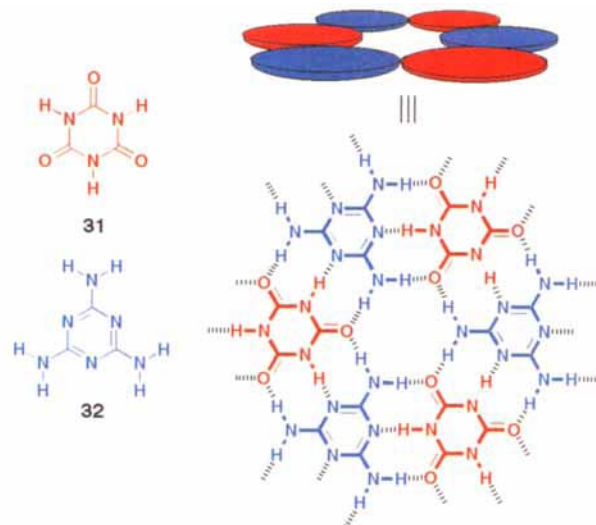


Abb. 34. Das stabile hexagonale Gitter aus Cyanursäure und Melamin.

vorgeschlagene Struktur von **35** wird durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Befunde gestützt. Die beiden Imid-NH-Protonen in **35** befinden sich in unterschiedlich H-verbrückten Umgebungen und geben daher im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Signale. Darüber hinaus werden die beiden Methylengruppen in **33** (in Abb. 35 mit \* markiert) durch die Komplexbildung diastereotop, was durch jeweils zwei zugehörige Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **35** zum Ausdruck kommt. Die vorgeschlagene Struktur wurde durch NOESY-NMR-Experimente bestätigt. Durch Dampfdruckosmometrie läßt sich die Molekülmasse zu 2720 Da bestimmen (*c* = 2–16 mM), was gut mit dem berechne-

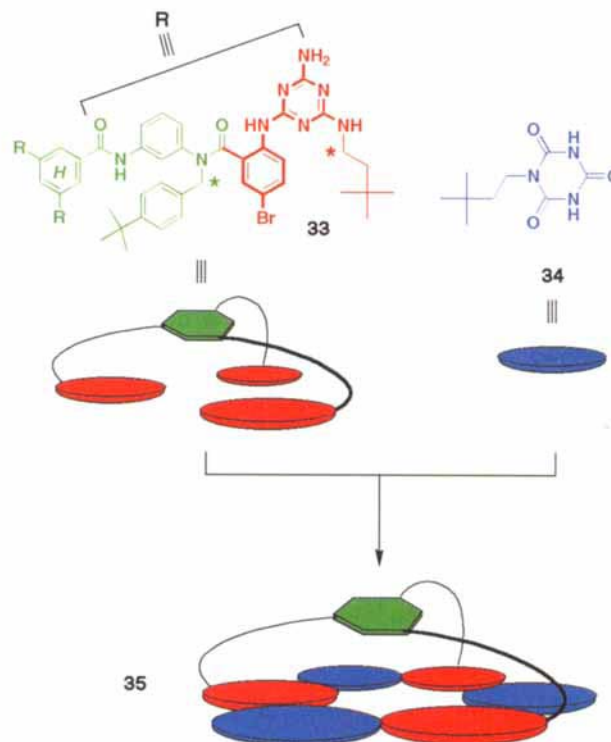


Abb. 35. Das hexagonale Cyanursäure-Melamin-Gitter kann auch in Lösung erhalten werden. Der 3:1-Komplex aus einem Cyanursäurederivat (blau) und den drei an einem Brückenkopf (grün) angebrachten Melaminderivaten (rot) wird durch 18 H-Brücken zusammengehalten.

ten Wert von 2733 Da für **35** übereinstimmt. Die hohe Stabilität des Komplexes beruht auf der konformativen Kompatibilität zwischen dem Melamin-Trimer und dem Cyanursäure-Melamin-Gitter sowie auf der Präorganisation von **33**, d. h. auf der Bindung der drei Melamin-Einheiten an **H**. In weiteren Arbeiten konnten Whitesides und Mitarbeiter<sup>[142]</sup> zeigen, daß auch Bis-(cyanursäure)-Derivate mit **33** aggregieren und so 3:2-Komplexe mit Molekülmassen > 5500 Da bilden, wobei zwei Schichten des Cyanursäure-Melamin-Gitters eingebaut sind. Interessanterweise entsteht aus Cyanursäure (dem Zerfallsprodukt von Biuret) und Biuret ein 1:1-Cokristall<sup>[144]</sup>, in dem in zwei Richtungen H-verbrückte Ketten vorliegen. Auch die Konstruktion noch größerer Aggregate<sup>[145]</sup> ist so möglich (Abb. 36). Versetzt

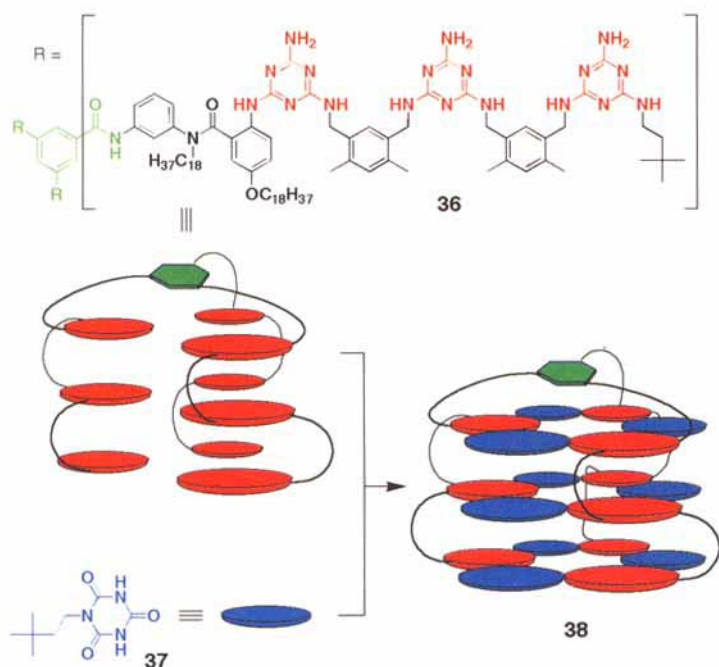


Abb. 36. Eine Tripalmer-Version des hexagonalen Cyanursäure-Melamin-Gitters ist auch in Lösung stabil. Der 9:1-Komplex aus einem Cyanursäurederivat (blau) und den an einem Brückenkopf (grün) angebrachten Melaminderivaten (rot) wird durch 54 H-Brücken zusammengehalten.

man die Kernkomponente **36**, die neun Melamin-Einheiten enthält, mit der substituierten Cyanursäure **37** in entsprechender Menge, entsteht ausschließlich das decamolekulare Aggregat **38**. Es war bislang nicht möglich, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zu bestimmen, welches der vielen möglichen Konformere das thermodynamisch bevorzugte, d. h. das tatsächlich gebildete ist. Das Aggregat **38** besteht aus drei Schichten des Cyanursäure-Melamin-Gitters, wird durch 54 Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und hat eine Molekülmasse von über 6000 Da. Der gelungene Zusammenschluß von zehn Molekülen zu einem wohldefinierten, in Lösung stabilen Aggregat ist ein beeindruckendes Beispiel für die Leistungsfähigkeit von Selbstorganisationsprozessen zur Konstruktion von Architekturen im Nanometermaßstab.

Wyler, de Medoza und Rebek<sup>[146]</sup> haben das Repertoire an Architekturen, die durch H-Brücken-vermittelte Selbstorganisation aufgebaut werden, mit der Synthese eines molekularen Tennisballs erweitert. Das Diphenylglycouril **39** ist selbstkom-

plementär und assoziiert in Lösung durch die Bildung von acht H-Brücken zu einem Dimer mit einem zentralen Hohlraum (Abb. 37). Dieses Dimer ist – selbst in CDCl<sub>3</sub> mit bis zu 20 Vol.-% CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub> – bemerkenswert stabil. Es wurde gezeigt, daß kleine Moleküle in die durch Selbstorganisation entstandenen Hohlräume dieses und ähnlicher Aggregate eingeschlossen werden<sup>[147]</sup>.

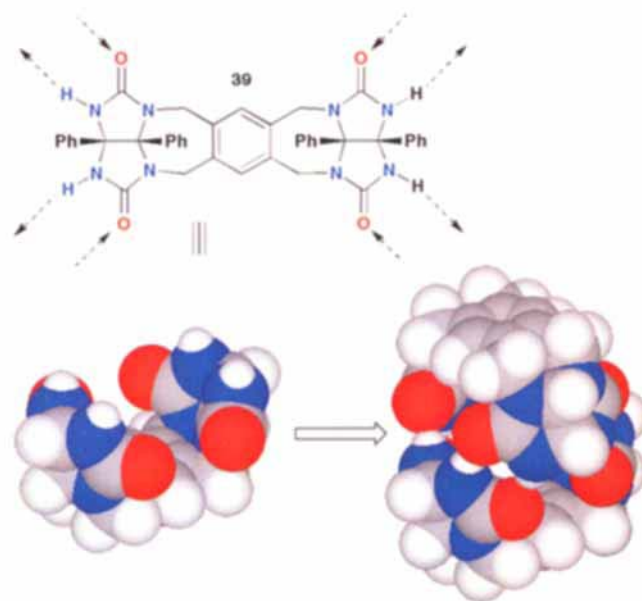


Abb. 37. Die Selbstassoziation des cyclischen Bis(harnstoff)-Derivats **39** über acht H-Brücken führt zu einem Dimer, dessen Struktur an einen Tennisball erinnert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Phenylringe in der Kalottenmodell-Darstellung weggelassen.

Die molekulare Erkennung über Wasserstoffbrückenbindungen kann auch zu Phasenübergängen führen. Lehn und Mitarbeitern<sup>[148]</sup> gelang es, ein flüssigkristallines Polymer durch eine H-Brücken-vermittelte Assoziation von zwei komplementären, ditopen Komponenten herzustellen. So entsteht aus den komplementären, nichtmesogenen Verbindungen **40** und **41** – unabhängig von deren Konfiguration – das zwischen 25 und 200 °C flüssigkristalline, H-verbrückte Polymer **42** (Abb. 38). Sowohl mit den DL- als auch mit den *meso*-Isomeren von **40** und **41** werden thermotrope Mesophasen erhalten, deren innere Strukturen sich allerdings stark unterscheiden. Dieses Beispiel illustriert anschaulich, wie Selbstorganisationsprozesse, die durch H-Brücken-vermittelte molekulare Erkennung gesteuert werden, die physikalischen Eigenschaften eines Systems drastisch verändern können. Die Bildung der Mesophase ist also der makroskopische Ausdruck eines mikroskopischen Vorgangs, der molekularen Erkennung. Über weitere Beispiele für die Änderung der makroskopischen physikalischen Eigenschaften durch molekulare Erkennung wurde berichtet<sup>[149]</sup>.

Ghadiri und Mitarbeiter<sup>[150]</sup> beschrieben die Selbstorganisation einer bemerkenswerten Reihe von nanometergroßen Röhren aus cyclischen Peptiden, deren Primärsequenzen aus abwechselnden D- und L-Aminosäuren bestehen (Abb. 39). Die Peptide liegen in Lösung als ebene Ringe vor, die durch Kopf-Kopf-Assoziation nanometergroße Röhren bilden. Diese werden entlang ihrer Längsachse durch Wasserstoffbrückenbindun-



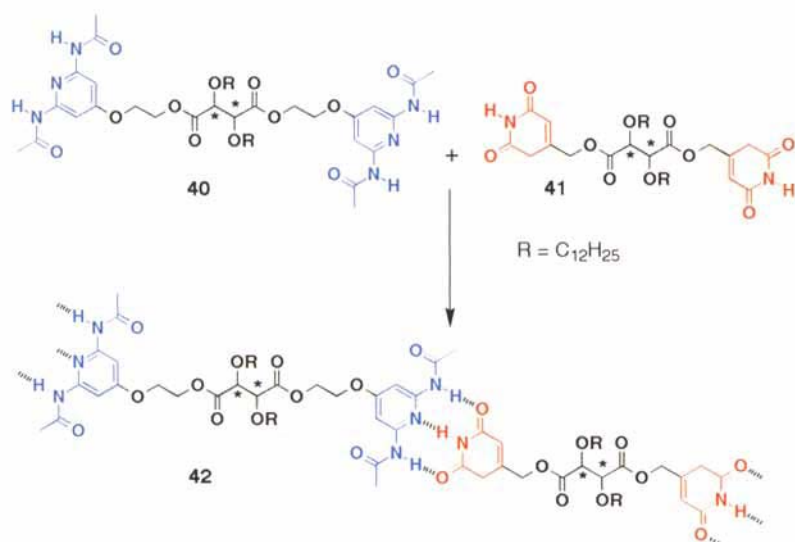


Abb. 38. Die Bildung eines thermotropen Flüssigkristalls durch H-Brücken-vermittelte molekulare Erkennung. Die Ausgangsverbindungen **40** und **41** sind *DL*- oder *meso*-konfiguriert.

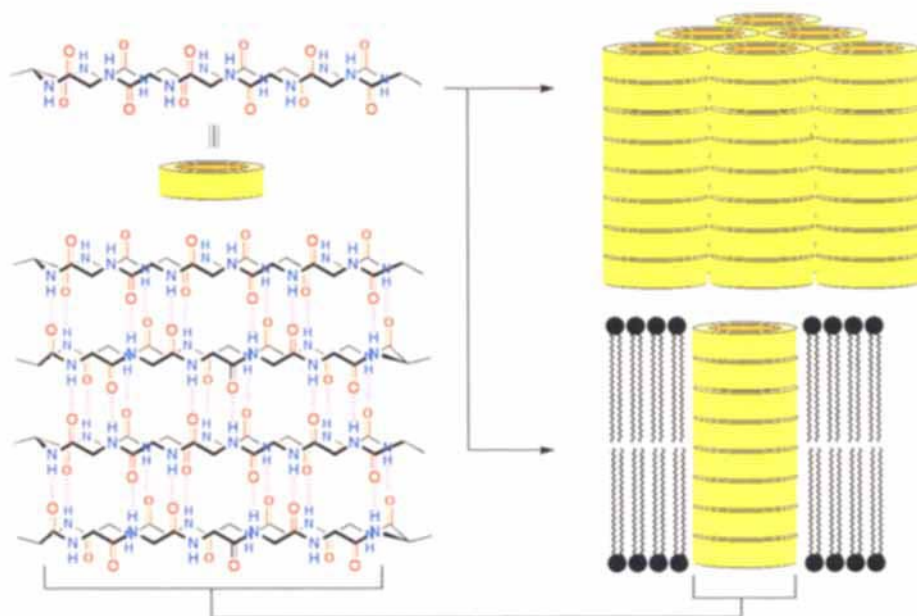


Abb. 39. Selbstorganisation von cyclischen dodecameren Peptiden aus abwechselnd *D*- und *L*-Aminosäuren zu röhrenförmigen Überstrukturen durch die Bildung von H-Brücken zwischen Amidgruppen.

gen zwischen den Amidgruppen der Peptide zusammengehalten. Je nach Versuchsbedingungen lassen sich solche Peptide zu im festen Zustand hochgeordneten Nanoröhrenaggregaten sowie zu synthetischen Transmembranporen zusammenlagern.

Viele Arbeitsgruppen haben sich mit Rezeptoren beschäftigt, die als künstliche Enzyme Bindungsbildungen dadurch katalysieren, daß sie zu Überstrukturen führen und so eine intermolekulare Reaktion in eine „intramolekulare“ umwandeln. Kelly und Mitarbeiter<sup>[151]</sup> entwickelten das „Bisubstrat-Templat“ **43**, das die Umsetzung zwischen dem Benzylbromid **44** und dem Amin **45** um den Faktor sechs beschleunigt (Abb. 40). Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beruht darauf, daß **43** beide Ausgangsverbindungen über mehrere H-Brücken bindet und sie so in einer für die Reaktion günstigen relativen Anord-

nung fixiert. Da die beiden Bindungsstellen in **43** identisch sind, können sich allerdings auch nichtproduktive ternäre Komplexe bilden. Darüber hinaus ist mit Produktinhibition zu rechnen, da das Produkt durch nicht weniger als sechs H-Brücken an **43** gebunden wird, doch fällt es glücklicherweise als HBr-Salz aus und wird so dem Reaktionsgemisch entzogen. Deshalb können zumindest einige Katalysezyklen durchlaufen werden. Die Effizienz dieses Systems läßt sich steigern, indem man den Rezeptor **43** so modifiziert, daß die Zahl der nichtproduktiven Komplexe herabgesetzt wird. Dies wurde durch Veränderung einer der Bindungsstellen in **43** erreicht<sup>[152]</sup>, und man ermittelte für diesen Rezeptor der zweiten Generation eine zwölfmal höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktion mit dem Bisubstrat-Templat von Kelly et al. ist ein Beispiel für die Katalyse durch Bildung ternärer Komplexe. Dabei konkurriert eine

katalysierte, trimolekulare Reaktion mit einer unkatalysierten, bimolekularen. Dient das Reaktionsprodukt als Templat für seine eigene Bildung und ist es darüber hinaus noch in der Lage, seine Struktur beizubehalten und weiterzugeben, bezeichnet man diese Reaktionen als *Selbstreplikationsprozesse*. Beispiele hierfür fanden von Kiedrowski et al.<sup>[154–156]</sup> sowie Orgel et al.<sup>[157, 158]</sup> bei der nicht-enzymatischen Ligation von Nucleotiden<sup>[153]</sup>.

Minimalmodelle der Selbstreplikation vollständig synthetischer Systeme wurden beschrieben (Abb. 41). Aufbauend auf Erfahrungen mit molekularen Rezeptoren auf der Basis von Kemps Tricarbonsäure<sup>[159–161]</sup> gelang Rebek und Mitarbeitern<sup>[162]</sup> die Synthese eines selbstreplizierenden Systems: Das Kemp-Tricarbonsäurederivat **46** erkennt und bindet<sup>[163, 164]</sup> das derivatisierte Adenin **47** unter Bildung des Komplexes **48** (Abb. 42). Dieser

wird nicht nur durch die H-Brücken zwischen der Imid-Funktion in **46** und der Adenin-Einheit in **47**, sondern darüber hinaus durch  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen der Adenin- und der Naphthalin-Einheit in **46** stabilisiert. Im Komplex **48** sind **46** und **47** für die Knüpfung einer *cis*-Amidbindung ideal orientiert, und es entsteht das *cis*-Amid **49**. Dieses isomerisiert zum thermodynamisch stabileren *trans*-Produkt **50**, wodurch die beiden Bindungsstellen A und B frei werden. Durch Bildung eines ternären Komplexes – ähnlich dem mit dem Bisubstrat-Templat **43** – katalysiert **50** die weitere Reaktion von **46** mit **47**. Die Bildung von **50** auf diesem Reaktionsweg ist somit autokatalytisch. Stehen die entsprechenden Komponenten in ausreichender Menge zur Verfügung, ist **50** selbstreplizierend. Allerdings ist **50** auch selbstkomplementär<sup>[165]</sup> (Dimerisierungskonstante

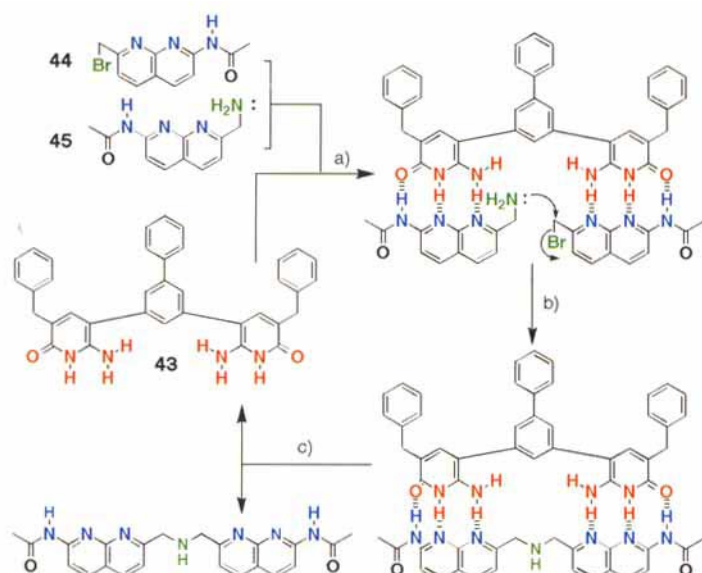


Abb. 40. Reaktionsbeschleunigung durch die Bindung der Reaktanten an ein Reaktionstemplat über H-Brücken. a) Assoziation, b) Reaktion, c) Dissoziation.

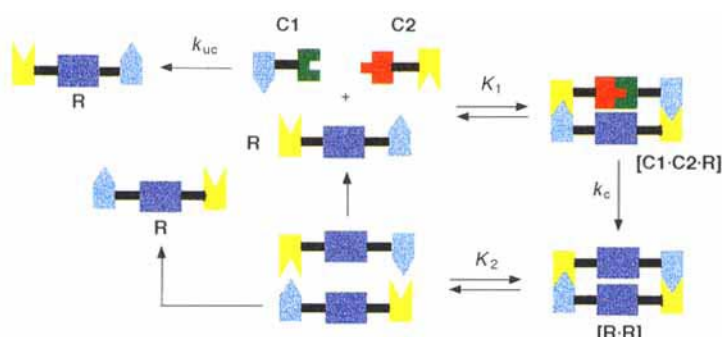


Abb. 41. Das Minimalmodell der Selbstreplikation. Die Synthese des Replikators **R** wird durch die Bindung der Komponenten **C1** und **C2** zu einem katalytisch wirkenden, ternären Komplex **[C1·C2·R]** beschleunigt. Dieser autokatalytische Kreisprozess konkurriert mit der nichtkatalysierten, bimolekularen Reaktion ( $k_{uc}$ ).

$K_D = 630 \text{ M}^{-1}$ ), weshalb mit Produktinhibition gerechnet werden muß. In anschließenden Arbeiten<sup>[166]</sup> stellten Rebek et al. mit ähnlichen Verbindungen ein sigmoides Geschwindigkeitsprofil fest und belegten so, daß der autokatalytische Reaktionsverlauf dominiert. Ebenso ließen sich kompetitive Hemmung, reziproke Templateffekte und Mutation in diesen und anderen Systemen nachweisen<sup>[166, 167]</sup>. Weitere selbstreplizierende Systeme, die nicht auf Kemps Tricarbonsäure beruhen, wurden beschrieben<sup>[168]</sup>.

Terfort und von Kiedrowski stellten ein selbstreplizierendes System durch Kondensation von 3-Aminobenzamidinen mit 2-Formylphenoxyessigsäuren her<sup>[169]</sup> (Abb. 43). Analog zum oben diskutierten Minimalmodell der Selbstreplikation werden durch die Anlagerung des Aminobenzamidins **51** und der Formylphenoxyessigsäure **52** an **53** in einem ternären Komplex die beiden Vorstufen von **53** in räumlicher Nähe zueinander fixiert. Dadurch wird das Knüpfen der zentralen C-N-Doppelbindung und somit die Bildung eines weiteren Moleküls **53** erleichtert. Interessanterweise deuten kinetische Daten darauf hin, daß der ternäre Komplex **[51·52·53]** in einigen Fällen stabiler ist als der Katalysatorduplex **[53·53]**. Dies legt nahe, daß Selbstreplikation

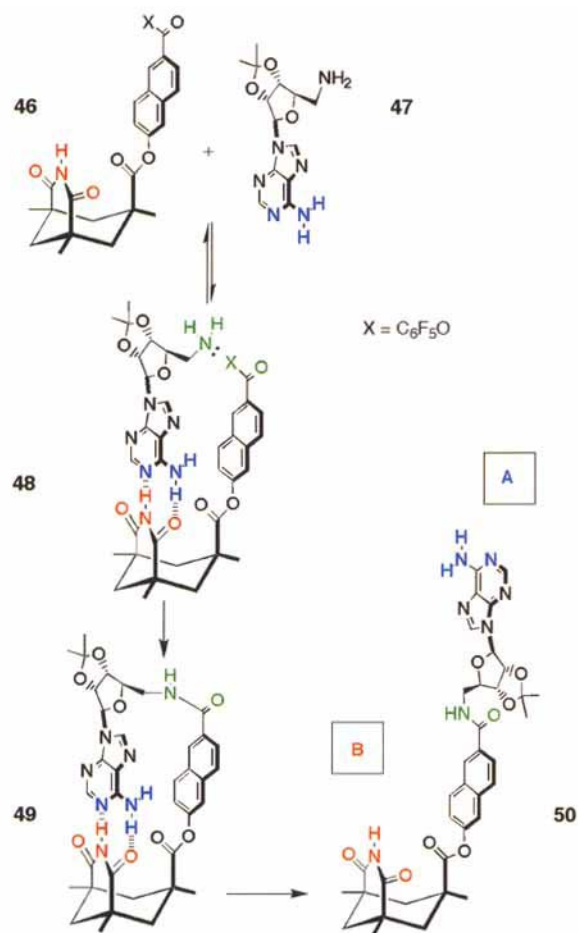


Abb. 42. Aufbau eines selbstreplizierenden Systems auf der Grundlage der Erkennung von Adenin durch Wasserstoffbrückenbindungen mit nachfolgender Amid-Bindungsbildung. Durch *cis-trans*-Amid-Isomerisierung (**49** → **50**) werden die Bindungsstellen **A** und **B** freigelegt.

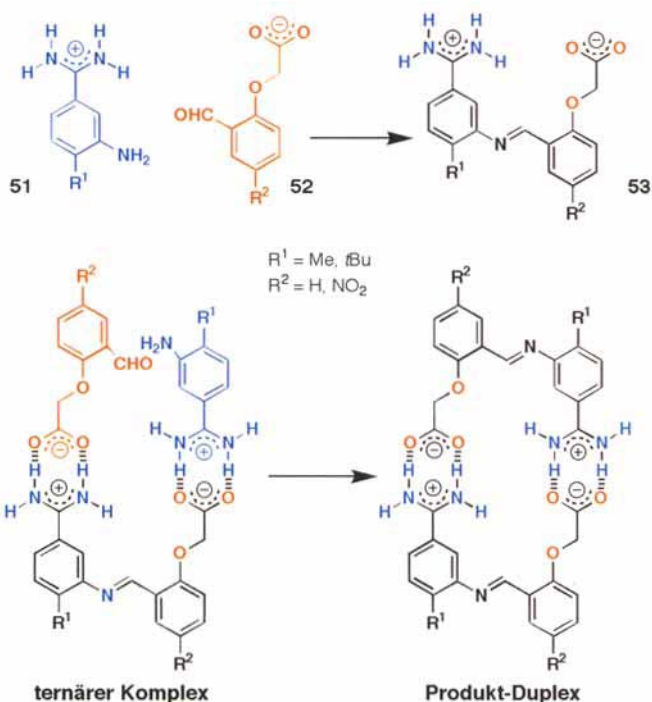


Abb. 43. Aufbau eines selbstreplizierenden Systems auf der Grundlage der Erkennung von Carboxylaten durch Wasserstoffbrückenbindungen und Ionenpaarbildung mit nachfolgender Kondensation zum Imin.

tionsprozesse mit exponentieller Autokatalyse entwickelt werden können, wenn es durch Modifikationen der Produktstruktur gelingt, den Produktduplex im Vergleich zum katalytisch wirksamen ternären Komplex stärker zu destabilisieren<sup>[170]</sup>.

Hunter<sup>[171]</sup> gelang die Synthese des Makrocyclus **54** (Abb. 44), der *p*-Benzochinon durch eine Kombination aus H-Brücken zu den polaren Amidgruppen und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[172]</sup> zwischen den aciden Wasserstoffatomen des Chinons und den Benzolringen von **54** bindet. Durch eine einstufige Makrocyclisierung des Diamins **56** mit dem Isophthaloyldichlorid **57** nach dem Verdünnungsprinzip wurde **54** in 10% Ausbeute erhalten<sup>[171]</sup>. In einer Variante dieser Synthese erhielt man aus **57** und **58** den Rezeptor **54** in 51, ein cyclisches Dimer von **54** in 5 und das [2]Catenan **55**, das aus zwei ineinandergreifenden Molekülen **54** besteht, in 34% Ausbeute<sup>[173]</sup>. Zwar ist der Mechanismus der Selbstorganisation von **55** noch nicht vollständig geklärt, doch deutet die bemerkenswerte Effizienz dieses Prozesses darauf hin, daß **54** im Verlauf der Reaktion ein Intermediat über H-Brücken und  $\pi$ -Wechselwirkungen komplexiert, die auch bei der Bindung von *p*-Benzochinon durch **54** eine Rolle spielen. Diese Methode zur Herstellung von

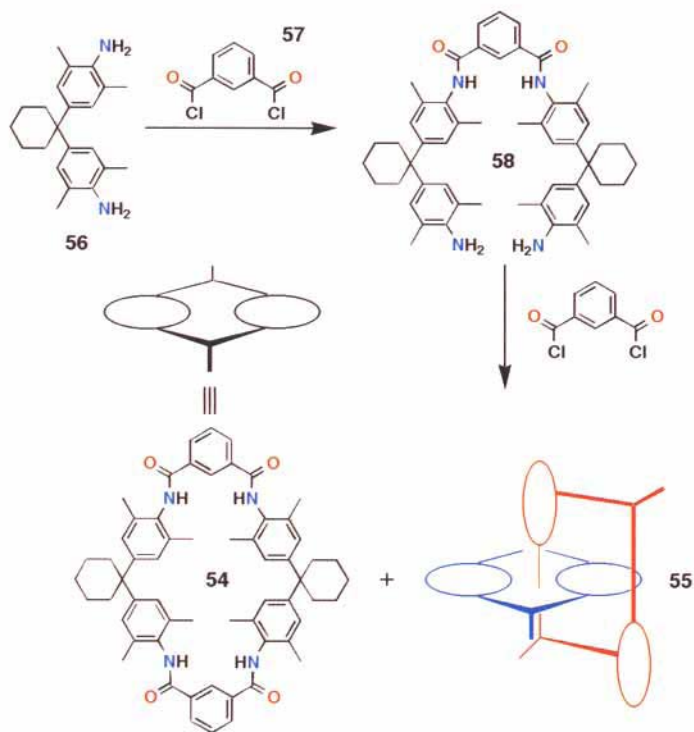


Abb. 44. Die Synthese eines [2]Catenans auf der Grundlage von Amidien. (Als Nebenprodukt entsteht das cyclische Dimer von **54**.)

Catenanen ist nicht auf die Verwendung von Isophthaloyldichlorid beschränkt<sup>[174]</sup>. Zur vollständigen Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Catenanbildung wird es sicherlich notwendig sein, alle hierbei auftretenden Wechselwirkungen eindeutig zu charakterisieren<sup>[175]</sup>.

In den 29 Jahren, die seit Pedersens Entdeckung der Kronenether vergangen sind, wurde die H-Brücken-vermittelte Bindung von Ammonium- ( $\text{NH}_4^+$ ) und primären Ammoniumionen ( $\text{RNH}_3^+$ ) durch [18]Krone-6 und dessen Derivate intensiv unter-

sucht<sup>[179]</sup>, während die Bindung von sekundären Ammoniumionen ( $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ) nur mit kleineren Makrocyclen wie Diaza-[12]krone-4 beschrieben wurde<sup>[176]</sup>. Im Prinzip sollte es durch eine Vergrößerung des komplexierenden Makrocyclen gelingen, das Kation so in der Mitte des Polyethers zu positionieren, daß Pseudorotaxan-artige Strukturen entstehen (Abb. 45), die

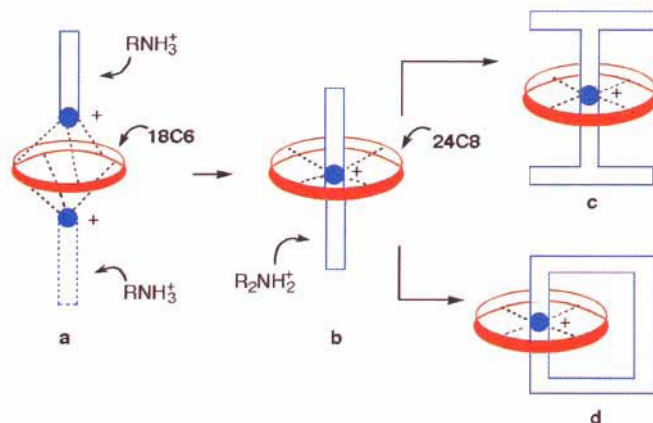


Abb. 45. Die Fortentwicklung des Komplexes (a) aus einem oder zwei primären Ammonium-Ionen, die [18]Krone-6 (18C6) überdachen, über einen Pseudorotaxan-artigen Komplex (b) aus einem sekundären Ammonium-Ion und [24]Krone-8 (24C8) zu Rotaxanen (c) und Catenanen (d).

durch Wechselwirkungen zwischen den aciden Wasserstoffatomen der Ammoniumgruppe und den Sauerstoffatomen des Kronenethers stabilisiert werden. Die Umsetzung dieses Konzeptes wurde gleichzeitig von zwei Arbeitsgruppen beschrieben<sup>[177, 178]</sup>. Wir nutzten dazu die molekulare Erkennung zwischen großen Kronenethern und Dialkylammoniumsalzen<sup>[177]</sup>. Dibenzo-[24]krone-8 (**DB24C8**) kann sowohl Dibenzylammonium- als auch Di-*n*-butylammonium-Ionen in einer Pseudorotaxan-ähnlichen Anordnung binden (Abb. 46). Interessanterweise ist der Austausch zwischen gebundenen und nichtgebundenen Dibenzylammonium-Ionen auf der <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala langsam. Dies ist eher auf die große sterische Hinderung zwischen den Phenylringen des Kations und dem **DB24C8**-Ring bei der Dekomplexierung zurückzuführen als auf eine besonders starke Komplexierung (Assoziationskonstante  $27\,000\,\text{M}^{-1}$  in  $\text{CDCl}_3$ ). Die Anwendung dieses neuartigen Bindungsmotivs konnte auf die Selbstorganisation von zweisträngigen Pseudorotaxanen mit einem oder zwei Makrocyclen erweitert werden<sup>[177]</sup> (Abb. 47). [2]Rotaxane aus **DB24C8** und 4-(Anthracen-9-yl)butylammonium- sowie *N*-1-(Anthracen-9-yl)methylethylen-1,2-diammonium-Ionen wurden von Busch und Mitarbeitern in Ausbeuten von 20% synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert<sup>[178]</sup>.

### 4.3. Metall-Ligand-Wechselwirkungen

Wechselwirkungen zwischen Metallatomen und ihren Liganden werden bereits seit Anfang dieses Jahrhunderts untersucht<sup>[179]</sup>. Auf der Grundlage noch früherer Überlegungen<sup>[180]</sup> erkannte Werner, daß Metallzentren neutrale Moleküle oder Liganden<sup>[181]</sup> binden können und entwickelte im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts die Vorstellung spezifischer Metall-



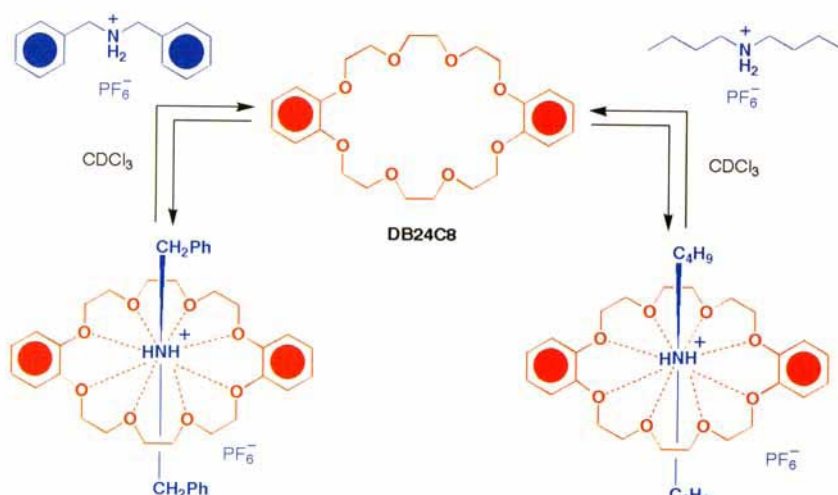


Abb. 46. Dibenzo-[24]krone-8 bildet Pseudorotaxan-artige Komplexe sowohl mit Dibenzylammoniumhexafluorophosphat als auch mit Di-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat.

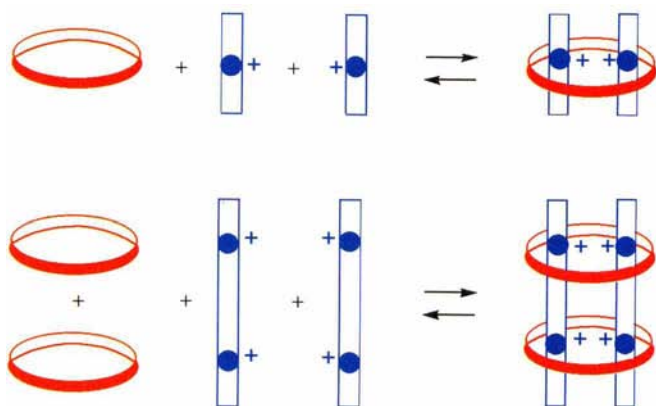


Abb. 47. Sekundäre Ammonium-Ionen können die Konstruktion zweisträngiger (oben) und zweifach umkreister Pseudorotaxane (unten) steuern.

Ligand-Geometrien, die von Lewis und Sidgwick durch das Konzept der Metall-Ligand-Wechselwirkungen über ein gemeinsames Elektronenpaar bestätigt und erweitert wurde. Erst später wurden die Chelatisierung von Metallzentren und deren Komplexierung durch makrocyclische Liganden entdeckt<sup>[182, 183]</sup>. Viele nützliche Konzepte der Koordinationschemie können bei der Selbstorganisation angewendet werden. Bindungen zwischen Metallatom und Ligand können stark und gleichzeitig kinetisch labil sein, so daß der Komplex zwar stabil ist, aber dennoch Reorganisationsprozesse möglich sind. Darüber hinaus führen Metall-Ligand-Wechselwirkungen zu einer außerordentlichen Vielfalt wohldefinierter Geometrien, die sich zum Design vieler Strukturtypen nutzen lassen. Eines der frühesten Beispiele für molekulare Selbstorganisation stammt aus der Koordinationschemie<sup>[184–186]</sup>: Curtis berichtete 1960 über die einstufige Synthese eines gelben, kristallinen Produkts durch Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  mit wasserfreiem Aceton (en = Ethylendiamin; Abb. 48). Zunächst wurde dem Produkt fälschlicherweise die Struktur des Bis(imin)-Komplexes **59** zugeordnet. Die auffallend hohe Stabilität des Komplexes – er ist selbst in siedender Säure und siedender Lauge beständig – ist mit diesem Strukturvorschlag nicht in Einklang. In späteren Arbeiten wurde gezeigt, daß das gelbe Produkt ein Gemisch aus den iso-

meren, makrocyclischen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen **60** und **61** ist. Der Mechanismus dieses Selbstorganisationsprozesses ist nicht geklärt; vermutlich findet repetitiv eine Iminbildung mit nachfolgendem Angriff von Acetonid an der Ni-koordinierenden Imingruppe statt. Das  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion ist also das Templat<sup>[187]</sup>, um das der Makrocyclus aufgebaut wird.

Aufbauend auf ihren Erfahrungen auf dem Gebiet der flexiblen Bisporphyrin-Rezeptoren<sup>[188, 189]</sup> nutzten Sanders und Mitarbeiter die axiale Koordinationsstelle<sup>[190]</sup> der Zinkporphyrine für die kontrollierte Selbstorganisation einiger neuartiger porphyrinhaltiger Makrocyclen. Zwar läßt sich das makrocyclische Porphyrin-Trimer **63a** auch ohne Templat durch oxidative Kupplung des zweifach alkylierten Porphyrins **62a** synthetisieren<sup>[191]</sup>

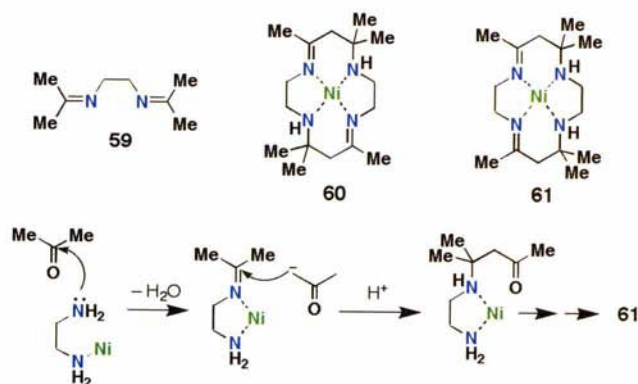


Abb. 48. Die Selbstorganisation eines Makrocyclus um ein Nickel(II)-Kation (nach Curtis et al. [184–186]).

(Abb. 49), doch ist die Ausbeute hierbei relativ niedrig (47%), und es entstehen viele andere cyclische sowie acyclische Oligomere. Wird **62b** in Gegenwart von s-2,4,6-Tri-4-pyridyltriazin **64** oxidativ gekuppelt<sup>[192]</sup>, ist die Ausbeute an **63b** deutlich höher. Überraschenderweise sind bifunktionelle Pyridinliganden wie Di-4-pyridylpropan als Template in der Synthese von **63b** fast ebenso gut geeignet. Dies deutet darauf hin, daß **64** sich wie ein „negatives“ Templat verhält, d. h. es fördert passiv die Bildung des Trimers dadurch, daß es die Dimerbildung aktiv unterdrückt. Das cyclische Dimer läßt sich leicht in hoher Ausbeute mit 4,4'-Bipyridin als „positivem“ Templat erhalten. Über den Versuch, ein größeres, platinverbrücktes cyclisches Trimer von **62a** durch Templat-vermittelte Synthese mit einem eigens entwickelten aluminiumhaltigen Liganden herzustellen, wurde ebenfalls berichtet<sup>[193]</sup>. Die vielfältigen Rollen der Amin-Templates in diesen Systemen wurde durch die Einführung von „Reinigungstemplates“<sup>[194, 195]</sup> ergänzt. Ein Reinigungstemplat ermöglicht die effiziente Dimerisierung von monoreaktiven Verbindungen in einem statistischen Gemisch aus nicht-, mono- und direaktiven Spezies, indem letztere zur Cyclisierung gezwungen werden, so daß die monoreaktiven miteinander reagieren müssen. Die in diesen Templat-gesteuerten Synthesen gebildeten supramolekularen Makrocyclen haben

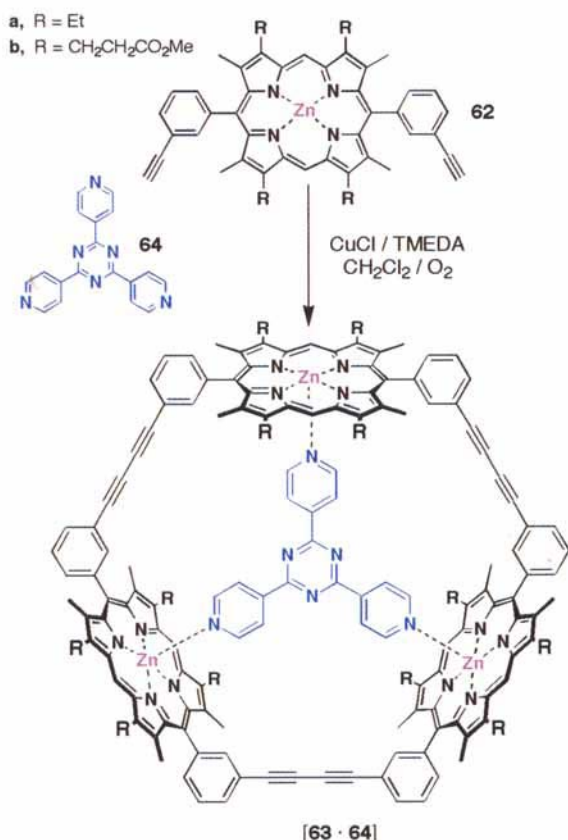


Abb. 49. s-Tripyridyltriazin kann bei der Bildung eines trimeren makrocyclischen Porphyrins als effizientes Templat wirken.

große innere Cavitäten, in denen mehrere Moleküle gleichzeitig in enger Nachbarschaft zueinander gebunden werden können. Sanders und Mitarbeiter<sup>[196]</sup> berichteten über die Beschleunigung einer *exo*-selektiven, intermolekularen Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Maleinsäureimid und einem Furan im Hohlraum eines cyclischen Porphyrintrimers. So können das Dien **65** und das Dienophil **66** (Abb. 50) in der Cavität des Makrocyclus **63a** in einer günstigen relativen Anordnung zueinander gebunden werden. Das Trimer **63a** ist dabei ein sehr effektives, lineares Templat<sup>[195]</sup>, und zwar sowohl im kinetischen Sinne, da es die Reaktion zwischen **65** und **66** beschleunigt, als auch im thermodynamischen Sinne, da es das *exo*-Produkt stabilisiert. Das Trimer **63b** ist ein wichtiger Schritt<sup>[196]</sup> auf dem Weg zur Entwicklung von künstlichen Enzymen, da es die Reaktionspartner unabhängig von der Reaktion erkennt und orientiert. Es sollte daher möglich sein, durch gezielte Veränderungen auch andere Substrate in seinem Hohlraum zusammenzubringen.

Fujita, Yazaki und Ogura<sup>[197, 198]</sup> haben die Metallkoordination zur Bildung von ganz anderen Makrocyclen genutzt: Versetzt man [M(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Pd, Pt) mit Bipyridin, bildet sich unter thermodynamischer Kontrolle der cyclische, tetramere Makrocyclus **67**, ein molekularer Kasten (Abb. 51). Dabei werden vermutlich die Nitrat-Liganden schrittweise durch Bipyridin verdrängt. Interessanterweise entsteht aus dem Platinkomplex kinetisch kontrolliert eine oligomere Verbindung, aus der sich durch Erhitzen auf 100 °C allmählich das thermodynamische, tetramere Produkt bildet. Dies deutet darauf hin, daß die Liganden am Metallzentrum langsam ausgetauscht werden.

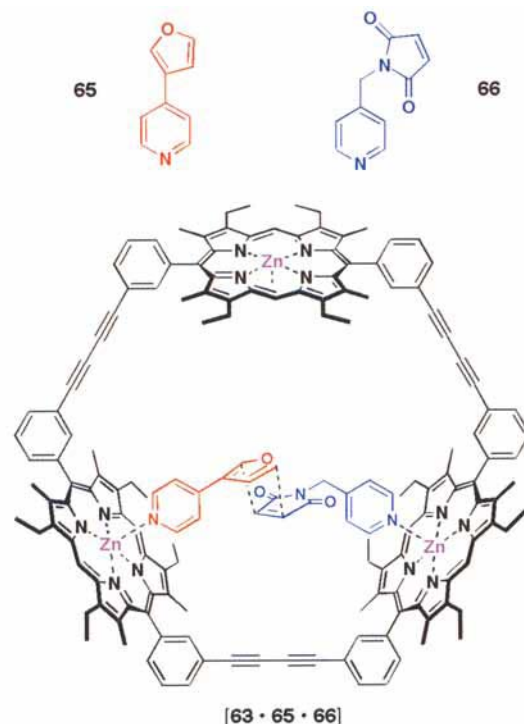


Abb. 50. Der trimere Porphyrin-haltige Makrocyclus ist ein wirksamer Katalysator für die Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Furan (rot) und einem Maleinsäureimid (blau).



Abb. 51. Tetramere Bipyridinmakrocyclen sind durch metallgesteuerte Selbstorganisation leicht zugänglich.

Beim Palladiumkomplex findet dieser Prozeß sehr rasch statt; <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch läßt sich kein oligomeres Produkt nachweisen, das thermodynamische Reaktionsprodukt entsteht augenblicklich. Der Makrocyclus **67** kann  $\pi$ -elektronenreiche, aromatische Gastverbindungen wie 1,3,5-Trimethoxybenzol in seinem Hohlraum binden<sup>[199]</sup>. Weitere, durch Metallkoordination selbstorganisierte molekulare Kästen wurden beschrieben<sup>[200]</sup>.

Fujita et al. haben das Konzept zum Aufbau von molekularen Kästen auf die Konstruktion von Strukturen<sup>[201]</sup> wie molekularen Netzen, Leitern und Quadern ausgedehnt. Ein spektakuläres Beispiel für das große Potential dieser Prozesse ist die quantitative Selbstorganisation<sup>[202]</sup> eines [2]Catenans aus einem Paar vorgeformter, cyclischer Verbindungen. Dabei wird die Labilität der koordinativen Bindung zwischen Pd<sup>II</sup> und Stickstoff genutzt. Wird der Pd<sup>II</sup>-Komplex [Pd(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **68** in D<sub>2</sub>O mit einem Moläquivalent 1,4-Bis(4-pyridylmethyl)benzol **69** versetzt, bildet sich zunächst der Makrocyclus **70** (Abb. 52). Werden die Ausgangsverbindungen in hohen Konzentrationen ein-

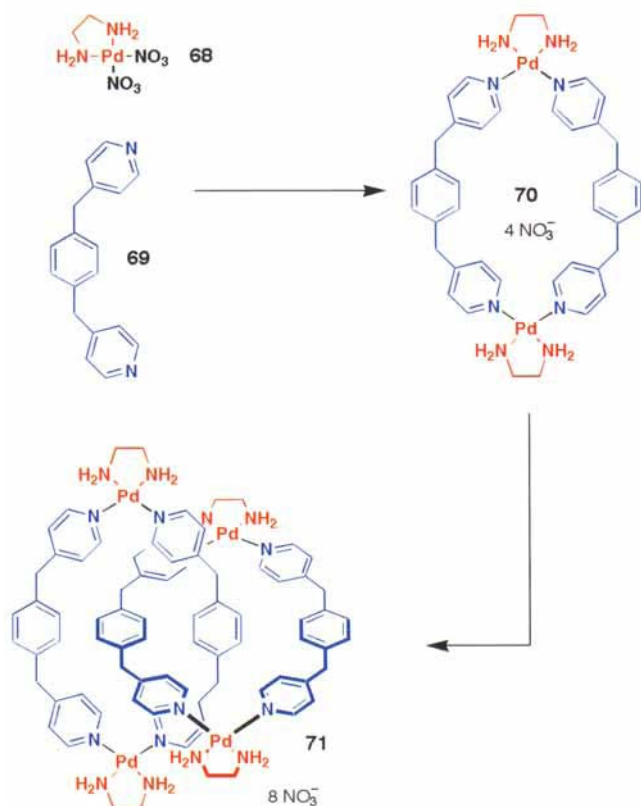


Abb. 52. Dieser metallgesteuerte Selbstorganisationsprozeß führt zunächst zum Makrocyclus **70**, aus dem bei Erhöhung der Konzentration spontan und quantitativ das [2]Catenan **71** entsteht.

gesetzt, entsteht das [2]Catenan **71** (>90% bei  $c(\mathbf{68})$ ,  $c(\mathbf{69}) > 50 \text{ mM}$ ). Zunächst wurde ein „zweifach differenzierender Koordinierungsmechanismus“ zur Erklärung der Bildung von **71** vorgeschlagen, wonach sich zwei Moleküle **70** gegenseitig in ihren Hohlräumen binden. In einem Kontrollexperiment mit  $\text{Pt}^{\text{II}}$  statt  $\text{Pd}^{\text{II}}$  fand man allerdings heraus, daß Bruch und Rückbildung der Pd-N-Bindungen für die effiziente Herstellung des [2]Catenans entscheidend sind. Mit  $\text{Pt}^{\text{II}}$  entsteht kinetisch kontrolliert ein Gemisch aus dem [2]Catenan und anderen Produkten. Die Verdünnung dieses Gemisches beeinflusst die Produktverteilung nicht, da die Pt-N-Bindung unter diesen Bedingungen nicht gebrochen wird. In kürzlich erschienenen Arbeiten wurde gezeigt, daß diese Reaktion nach einem „Möbius-Band-Mechanismus“ verläuft<sup>[202]</sup>. Das andersartige Verhalten der  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe wurde zum Aufbau eines „molekularen Schlosses“<sup>[203]</sup> genutzt. Die Pt-N-Bindung des entsprechenden [2]Catenans kann nur unter bestimmten Bedingungen gebrochen und der Komplex somit „aufgeschlossen“ werden, wodurch der schrittweise Aufbau des [2]Catenans sehr genau kontrolliert werden kann.

Viele makromolekulare biologische Strukturen, z. B. die  $\alpha$ -Helix von Proteinen, weisen molekulare Helicität auf<sup>[204]</sup>. Lehn und Mitarbeiter<sup>[205, 206]</sup> beschrieben Oligo(bipyridin)-Liganden, die sich spontan mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren zu helicalen Komplexen anordnen (Abb. 53). Diese weisen viele der Eigenschaften auf, die man üblicherweise bei selbstorganisierten biologischen Systemen antrifft. Die Helicate entstehen mit positiver Kooperativität<sup>[207]</sup>, d. h. die Bindung des ersten  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ions erleichtert die Bindung des zweiten und so fort. Der Aufbau prozeß verläuft

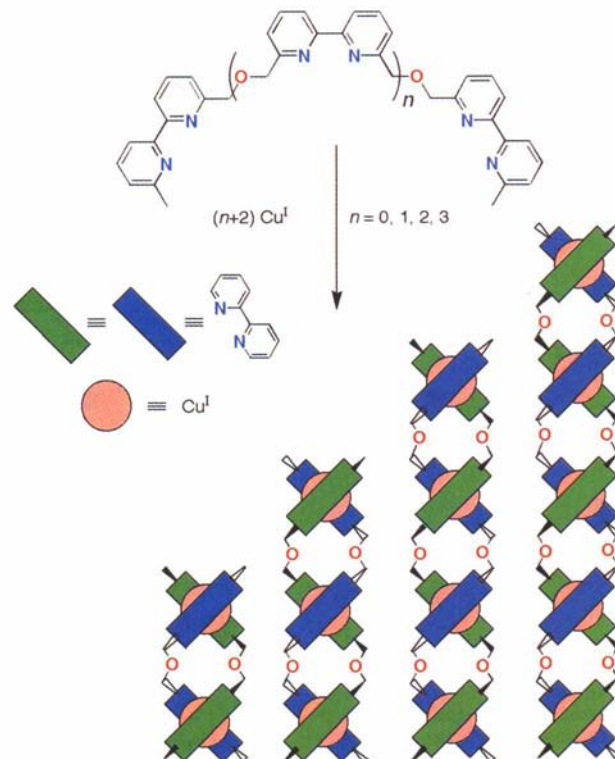


Abb. 53. Die durch Kupfer(I)-Kationen gesteuerte Selbstorganisation von Doppelhelices aus Oligo(bipyridin)-Verbindungen.

somit ausgesprochen nichtlinear. Das läßt sich auch der Tatsache entnehmen, daß in der Lösung bei allen untersuchten  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Konzentrationen nur der freie Ligand und das vollständige Helicat vorlagen. Darüber hinaus ist die Koordination von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  selbst-selbst-selektiv<sup>[208]</sup>. Das bedeutet, daß in einem Gemisch aus Liganden die sich bildende Helix selektiv einen zweiten Liganden der gleichen Größe bindet und dadurch in Lösung keine überlappenden, polymeren Strukturen gebildet werden. Dieses Phänomen bezeichnet man als „Instructed-System-Paradigma“. Lehn et al. beschrieben auch die Aggregation von Nucleosid-substituierten Bipyridinliganden um  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren<sup>[209]</sup>. Die Struktur der gebildeten „Desoxyribonucleohelicate“ erinnert an die von Pauling 1953 vorgeschlagene (falsche) Struktur der DNA<sup>[210]</sup>, bei der die Pyrimidinbasen vom helicalen Gerüst wegweisen. Verbindungen dieser Art können als komplementäre Liganden zur selektiven Bindung an bestimmte Bereiche der DNA-Doppelhelix in Frage kommen. Doch auch an sich sind sie schöne Beispiele für das enorme Potential der Selbstorganisationsprozesse zur hochselektiven Synthese von hochgeordneten großen Strukturen. Lehn und Mitarbeiter<sup>[211]</sup> berichteten darüber hinaus über die Selbstorganisation einer Tripelhelix aus  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen und Oligo(bipyridin)-Liganden sowie über die spontane Bildung eines zylindrischen Komplexes<sup>[212]</sup> aus fünf Liganden und sechs  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen.

Constable und Mitarbeiter<sup>[213–217]</sup> verwendeten Oligopyridin-Liganden zur Selbstorganisation sowohl einfach als auch doppelt helicaler Metall-Ligand-Komplexe mit unterschiedlichen Metallzentren. Im Fall der einfachen Helices wurden die notwendigen Bedingungen für ihre Bildung ermittelt. So wurde gezeigt<sup>[218]</sup>, daß helicale Überstrukturen dann entstehen, wenn die Oligopyridin-Liganden mit kleinen, geladenen Teilchen



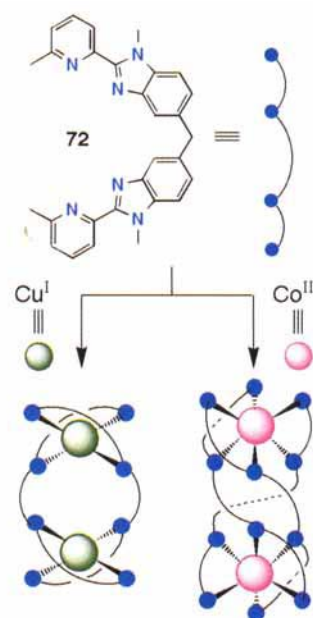


Abb. 54. Metalle mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien führen zu unterschiedlichen selbstorganisierten Strukturen. Der Ligand **72** bildet je nach verwendetem Metall-Ion einen doppelt oder einen dreifach helicalen Komplex.

ebenfalls spontan – eine zweikernige Doppelhelix. Das Produkt des Selbstorganisationsprozesses wird hier also durch die Koordinationsgeometrien der Metallzentren bestimmt.

Lehn und Mitarbeiter<sup>[222]</sup> haben untersucht, inwieweit sich Metallkoordinierungen zum Aufbau von molekularen Rechen, Leitern und Gittern nutzen lassen (Abb. 55). Versetzt man den

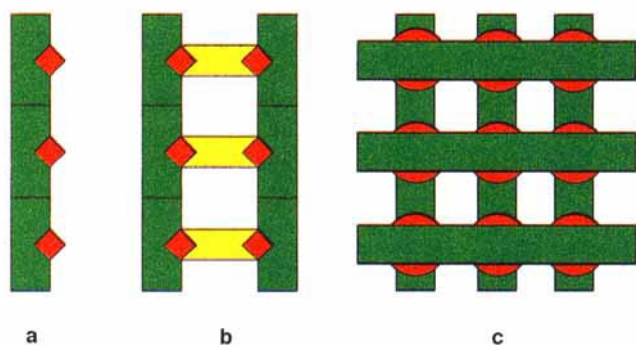


Abb. 55. Rechen- (a), Leiter- (b) und Gitterstrukturen (c).

Ligand **73** mit 1.5 Äquivalenten  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , bildet sich durch Selbstorganisation von neun  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen und sechs Liganden spontan ein molekulares  $3 \times 3$ -Gitter (Abb. 56). <sup>109</sup>Ag-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsproduktes ergaben, daß wie erwartet drei Sorten von  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen im Verhältnis 4:4:1 vorliegen. Diese Verteilung ergibt sich aus der Zahl der Metall-Ionen in den Ecken, an den Kanten und im Zentrum des Gitters.

Balzani, Campagna, Denti und Mitarbeiter<sup>[223]</sup> berichteten über die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften von zehnkernigen Homo- und Heterometallkomplexen mit

wechselwirken, die das System räumlich genau orientieren. Die Bildung stereochemisch definierter Komplexe wurde auch dazu verwendet, die Liganden durch eine effiziente, Templat-gesteuerte Synthese herzustellen<sup>[219]</sup>.

Mit Pyridin- und Benzimidazol-Einheiten in einem Liganden konnten Piguet, Bernardinelli, Williams et al. durch Selbstorganisation eine große Zahl von Doppel- und Tripelhelices mit Übergangsmetallen wie den Lanthaniden herstellen<sup>[220]</sup>. Das Ergebnis dieser Prozesse läßt sich zu einem gewissen Maß kontrollieren. Wird der Ligand **72** im Verhältnis 3:2 mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen versetzt, bildet sich spontan eine zweikernige Tripelhelix<sup>[221]</sup> (Abb. 54).

Mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen entsteht –

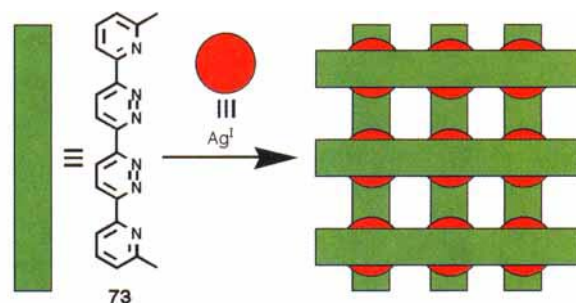


Abb. 56. Neun Silber(I)-Ionen und sechs Liganden bilden durch Selbstorganisation ein molekulares Gitter.

$\text{Ru}^{\text{II}}$ - und  $\text{Os}^{\text{II}}$ -Metallzentren und Polypyridinliganden (Abb. 57). Nach Anregung durch Licht breitet sich die Energie in den Komplexen in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Metallatome in den jeweiligen Bindungsstellen aus. So wird mit  $\text{M}_c = \text{Os}^{\text{II}}$ ,  $\text{M}_i$  und  $\text{M}_p = \text{Ru}^{\text{II}}$  und  $\text{L} = \text{Bipyridin}$  nach der Anregung die Energie vom zentralen Metallatom zur Peripherie des Komplexes übertragen.

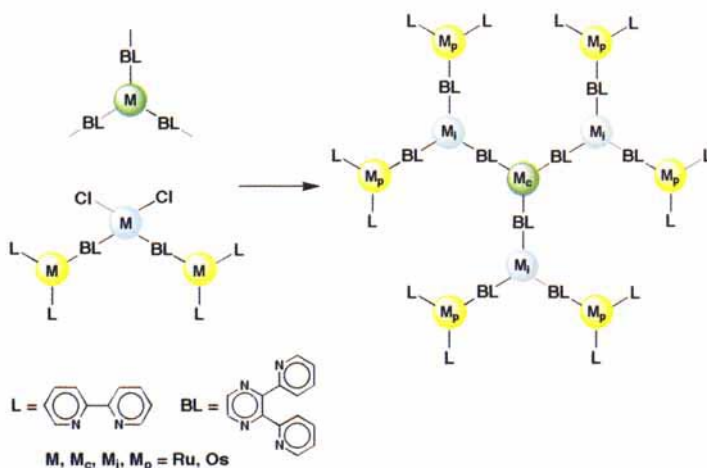


Abb. 57. Die Energieübertragung innerhalb eines mehrkernigen, dendritischen Metallkomplexes wird durch die in den unterschiedlichen Positionen befindlichen Metallatome und Liganden kontrolliert.

Sauvage et al.<sup>[224]</sup> haben die Koordinationsgeometrie 2,9-disubstituierter 1,10-Phenanthroline um  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren für die erste praktikable und effiziente Synthese eines Komplexes mit Catenan-Struktur genutzt (Abb. 58). Sauvage nannte diese Komplexe Catenate und die entsprechenden demetallierten Verbindungen Catenanden (*Catenane* + *Liganden*). Aufbauend auf diesen Arbeiten<sup>[225, 226]</sup> gelangen die Synthesen von [2]Catenanen mit anderen Metallzentren, von [3]Catenanen<sup>[227, 228]</sup>, von [2]Rotaxanen mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Phenanthrolinkern und unterschiedlich metallierten Porphyrin- oder Fulleren-Stoppfern<sup>[230]</sup> sowie von Pseudorotaxanen mit mehreren  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren<sup>[231]</sup>. Höhere Catenate konnten Elektrospray-massenspektrometrisch charakterisiert werden<sup>[229]</sup>. Das vielleicht herausragendste Beispiel für die Anwendung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen in Selbstorganisationsprozessen ist die von Sauvage et al.<sup>[232]</sup> durchgeführte Synthese einer Kleeblattknoten-Verbindung. Ausgangspunkt dieser Synthese war ein tetrafunktionalisierter

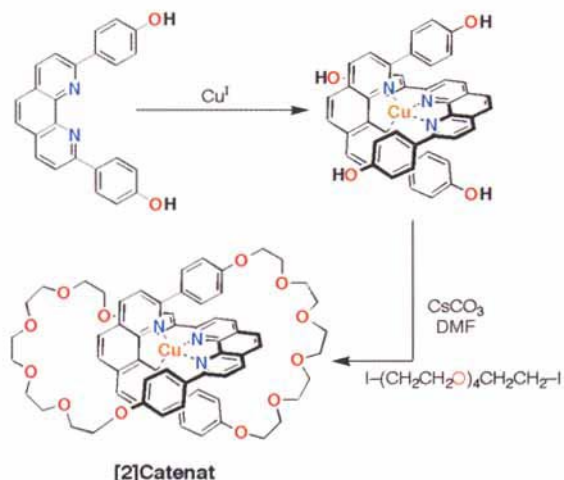


Abb. 58. Die Wechselwirkung zwischen einem Kupfer(I)-Ion und einem 9,10-Phenanthrolinliganden kann zur Bildung eines [2]Catenats herangezogen werden.

helixartiger Komplex, der auf mehrere Arten cyclisieren kann (Abb. 59). Nur wenn die Enden W und Z sowie X und Y paarweise miteinander verbunden werden können, entsteht eine Kleeblattknoten-Verbindung. Andere Verknüpfungen führen zu

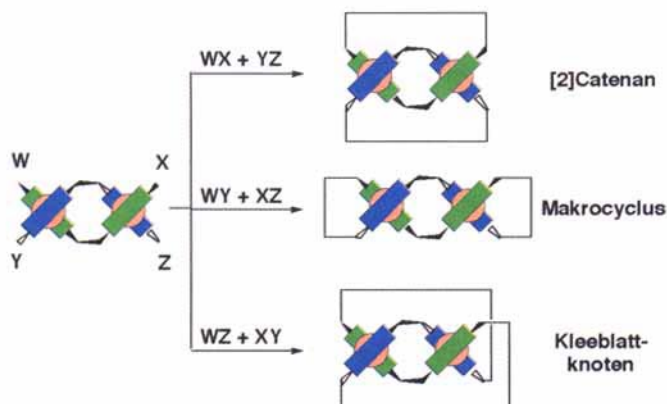


Abb. 59. Mögliche Reaktionsprodukte bei der Verknüpfung der Enden eines helicalen Komplexes.

Makrocyclen oder Catenanen. Auf der Grundlage ihrer Cu<sup>I</sup>-Phenanthrolin-Methode gelang es Sauvage et al., die Kleeblattknoten-Verbindung **77** in 3% Ausbeute aus dem helicalen zweikernigen Cu<sup>I</sup>-Komplex **74** und Hexaethylenglycoldiiodid **75** zu synthetisieren (Abb. 60). Zwar ist die Ausbeute sehr niedrig, doch muß berücksichtigt werden, daß **74** mit dem einkernigen Cu<sup>I</sup>-Komplex **76** sowie mit dem Kopf-Kopf-Isomer **78** im Gleichgewicht steht, das sehr weit auf der Seite von **76** bzw. **78** liegt (**74**:**78** = 1:10). Das Problem der ungünstigen Gleichgewichtslagen kann dadurch gelöst werden<sup>[233]</sup>, daß statt der flexiblen Oligomethylenbrücken zwischen den Phenanthrolin-Einheiten starre 1,3-Phenylenspacer eingebaut werden. Mit dem derart veränderten Liganden gelingt die Synthese der entsprechenden Kleeblattknoten-Verbindung in der bemerkenswerten Ausbeute von 30% und ist damit ein Höhepunkt<sup>[234]</sup> der synthetischen Anwendung von Selbstorganisationsprozessen.

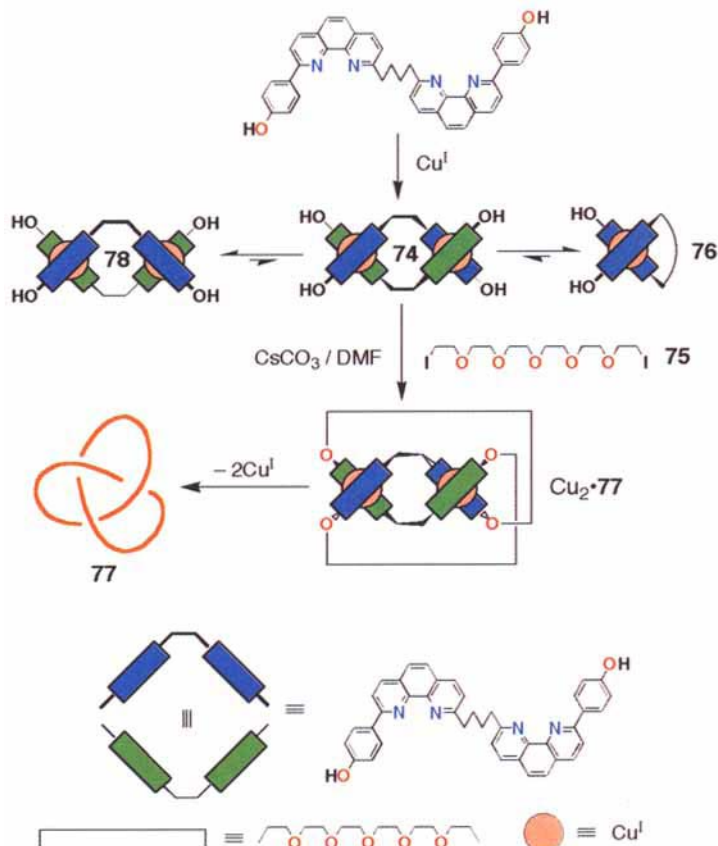


Abb. 60. Die Doppelhelix, die sich aus zwei Kupfer(I)-Ionen und einem Bis(9,10-phenanthrolin)-Liganden bildet, kann zur Steuerung der Synthese einer Kleeblattknoten-Verbindung herangezogen werden.

#### 4.4. Selbstorganisierende Systeme aus $\pi$ -Donoren und $\pi$ -Aczeptoren

Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Systemen sind seit über vierzig Jahren bekannt<sup>[235]</sup> und werden seitdem untersucht<sup>[236]</sup>. Zwar wird ihre eigentliche Natur noch kontrovers diskutiert<sup>[237]</sup>, doch bilden sie eine wichtige Klasse nicht-kovalenter bindender Wechselwirkungen. Das 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Dikation **79**<sup>2+</sup>, besser bekannt als das Bipyridinium-Herbizid Paraquat<sup>[238-240]</sup>, ist ein gut untersuchter Elektronenakzeptor. Es weist ein planares  $\pi$ -Elektronensystem auf, über das die beiden positiven Ladungen delokalisiert sind<sup>[241]</sup>, und kann elektrochemisch in unterschiedlichem Maße reversibel oxidiert und reduziert werden<sup>[242]</sup>. Es ist daher wenig überraschend, daß **79**<sup>2+</sup> eine Vielzahl von Donor-Acceptor-Komplexen<sup>[243-244]</sup> bildet. Im Zusammenhang mit selbstorganisierenden Systemen sind Komplexe mit  $\pi$ -Donoren von besonderem Interesse. Zu den Verbindungen, die mit dem Paraquat-Dikation relativ schwache ( $\Delta G^\circ < -1 \text{ kcal mol}^{-1}$ )  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Komplexe bilden<sup>[245]</sup>, gehören Anilin, *o*-Phenyldiamin, Brenzcatechin und Hydrochinon. Die Kristallstrukturanalyse des Komplexes aus Hydrochinon **80** und 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-diiodid zeigt<sup>[246]</sup> (Abb. 61), daß das Dikation und der  $\pi$ -Donor über die Flächen gestapelt vorliegen, wobei der mittlere Abstand<sup>[247]</sup> zwischen den beiden  $\pi$ -Elektronen-Ebenen 3.38 Å beträgt.

Bipyridinium-Herbizide können auch durch makrocyclische  $\pi$ -Donoren komplexiert werden. So bildet das Diquat-Dikation

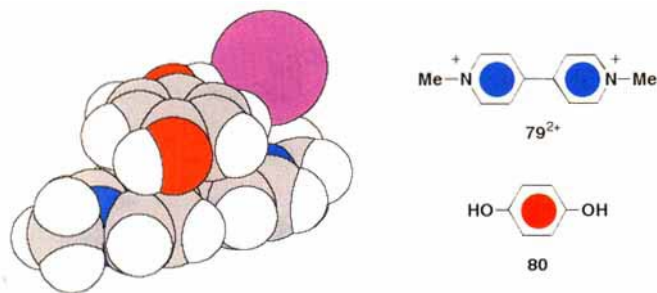


Abb. 61. Struktur des Paraquatdiodid-Hydrochinon-Komplexes  $[79 \cdot 80] \cdot 2I$  im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das zweite Iodid-Ion weggelassen.

$82^{2+}$ , das ähnlich aufgebaut ist wie das Platinkomplex-Kation  $81^{2+}$ , das durch Dibenzo-[30]kronen-10 (**DB30C10**) fest gebunden wird ( $K_a = 191\,000\text{ M}^{-1}$ )<sup>[248]</sup>, mit diesem Kronenether ebenfalls einen 1:1-Komplex ( $K_a = 4100\text{ M}^{-1}$ )<sup>[249]</sup> (Abb. 62). Die Komplexe werden maßgeblich durch elektrostatische Wechsel-

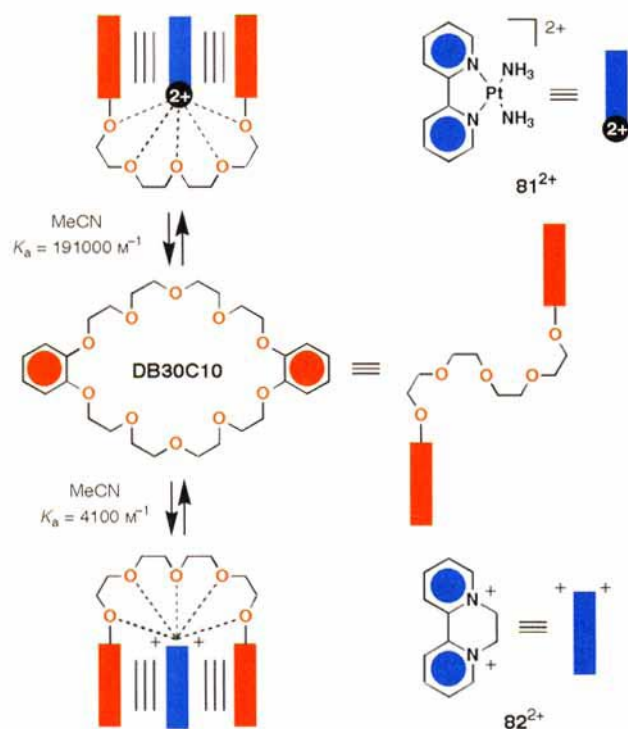


Abb. 62. Die Verbindungen von **DB30C10** mit  $[Pt(bpy)(NH_3)_2]^{2+}$  (bpy = Bipyridin) und dem Bipyridinium-Herbizid Diquat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Gegenionen weggelassen. In der schematischen Darstellung von **DB30C10** ist nur eine Tetraethylglycolkette abgebildet.

wirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den positiven Zentren und den Sauerstoffatomen des Kronenethers sowie durch  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor- und Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Brenzcatechin-Einheiten von **DB30C10** und dem elektronenarmen  $\pi$ -Elektronensystem des jeweiligen Dikations stabilisiert. Die CT-Wechselwirkung ist die Ursache für die charakteristische orange Farbe der beiden Komplexe. In weiteren Arbeiten konnten wir zeigen<sup>[250–252]</sup>, daß das Paraquat-Dikation  $79^{2+}$  stark

von Bis(paraphenyl)-[34]kronen-10 (**BPP34C10**), einem Konstitutionsisomer von **DB30C10**, unter Bildung eines 1:1-Komplexes gebunden wird (Assoziationskonstante  $730\text{ M}^{-1}$  in Aceton; Abb. 63). Die Kristallstrukturanalyse dieses Komplexes zeigt eine hochgeordnete Überstruktur, bei der das stabförmige

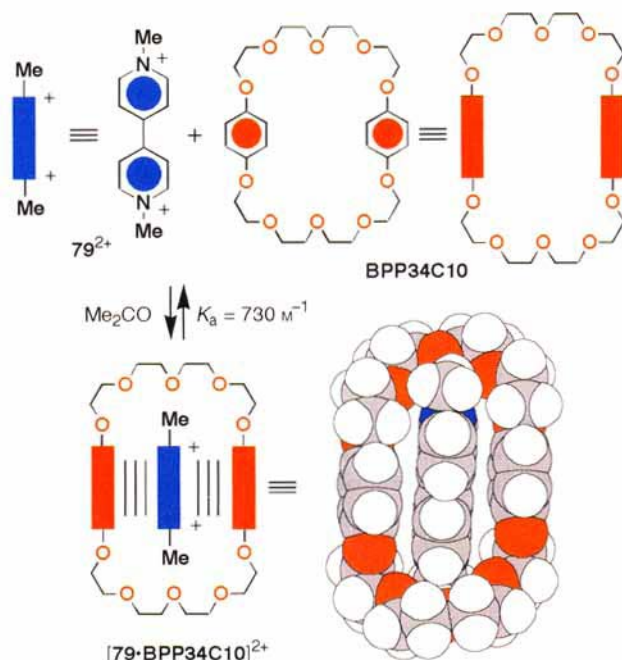


Abb. 63. Die Komplexbildung des Bipyridinium-Herbizids Paraquat durch **BPP34C10**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Gegenionen weggelassen.

Dikation  $79^{2+}$  zentrosymmetrisch in den Hohlraum von **BPP34C10** eingelagert ist und sich die beiden Methylgruppen wie bei einem Pseudorotaxan<sup>[97]</sup> vor und hinter der Ebene des Kronenethers befinden. Der Komplex wird sowohl durch elektrostatische Wechselwirkungen – darunter C–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen – zwischen den aciden Wasserstoffatomen von  $79^{2+}$  und den Polyether-Sauerstoffatomen als auch durch Dispersionskräfte – darunter CT-Wechselwirkungen – zwischen den komplementären  $\pi$ -Elektronensystemen von **BPP34C10** und  $79^{2+}$  zusammengehalten. Wie  $[82 \cdot \text{DB30C10}]^{2+}$  ist auch  $[79 \cdot \text{BPP34C10}]^{2+}$  wegen der CT-Übergänge tieforange.

An diesen beiden Beispielen wird deutlich, wie  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkungen dazu genutzt werden können, eine  $\pi$ -elektronenarme Gastverbindung in einer  $\pi$ -elektronenreichen Wirtverbindung zu binden. Es gibt weder konzeptionelle noch praktische Gründe, warum sich die Rollen von  $\pi$ -Donor und  $\pi$ -Acceptor nicht vertauschen lassen und ein  $\pi$ -elektronenarmer Wirt nicht einen  $\pi$ -elektronenreichen Gast binden sollte. Dem entsprechend wurde das Tetrakis(hexafluorophosphat)-Salz des tetrakationischen Cyclophans **83**<sup>4+</sup> synthetisiert<sup>[253]</sup> (Abb. 64). Dieser Makrocyclus, in den zwei  $\pi$ -elektronenarme 4,4'-Bipyridinium-Einheiten eingebaut sind, kann in seinem starren, rechteckigen Hohlraum unterschiedliche  $\pi$ -elektronenreiche Gastmoleküle, darunter Brenzcatechin- und Hydrochinondimethylether<sup>[254]</sup>, substituierte 1,5-Dioxynaphthalin-Derivate<sup>[255]</sup>, aromatische Aminosäuren<sup>[256]</sup>, Tetrathiafulvalen (TTF)<sup>[257]</sup> und Derivate des Indols<sup>[258]</sup>, binden. Die Kristall-



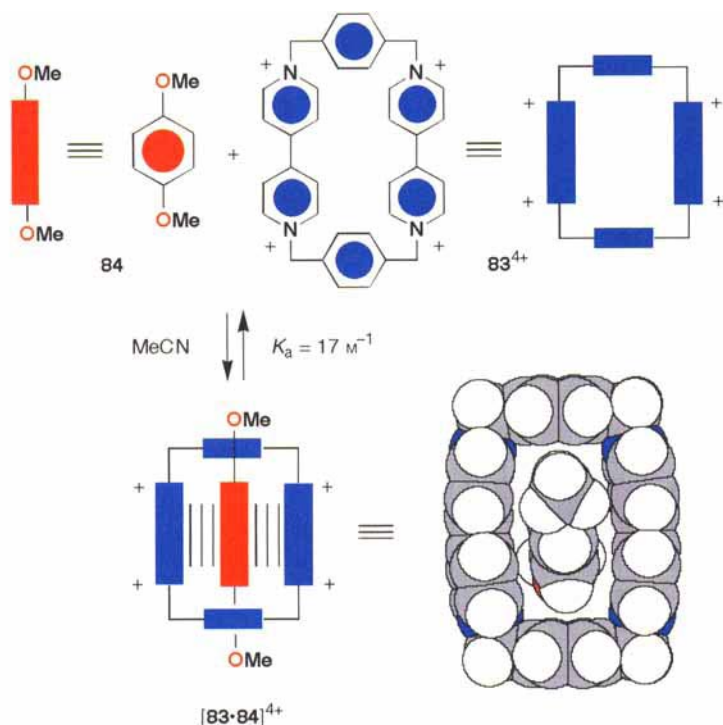


Abb. 64. Die Komplexbildung von 1,4-Dimethoxybenzol durch den starren tetra-kationischen Rezeptor Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Gegenionen weggelassen.

strukturanalyse des Komplexes aus **83**·4PF<sub>6</sub> und 1,4-Dimethoxybenzol **84** zeigt, daß das  $\pi$ -elektronenreiche **84** wie ein Pseudorotaxan zentrosymmetrisch in den Hohlraum von **83**<sup>4+</sup> eingelagert ist (Abb. 64). Hauptsächlich wird dieser 1:1-Komplex durch  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkungen zusammengehalten und nicht durch zusätzliche elektrostatische Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Das Fehlen derartiger elektrostatischer Wechselwirkungen kommt auch in dem relativ niedrigen Wert der Assoziationskonstanten  $K_a = 17 \text{ M}^{-1}$  zum Ausdruck. Interessanterweise bestehen auch schwach stabilisierend wirkende Kante-Fläche-Wechselwirkungen ( $< 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zwischen den elektropositiven Wasserstoffatomen des Phenylrings von **84** und dem  $\pi$ -Elektronensystem der starren *p*-Xylyl-Einheit von **83**<sup>4+</sup>. Derartige Wechselwirkungen treten auch in anderen Fällen auf<sup>[259–261]</sup>, z. B. in festem Benzol und in Kristallen von Proteinen, die viele aromatische Aminosäuren enthalten.

Da es also möglich ist, einen  $\pi$ -elektronenarmen Gast im Hohlraum eines  $\pi$ -elektronenreichen Wirtes (siehe [79·BPP34C10]<sup>2+</sup>) und umgekehrt einen  $\pi$ -elektronenreichen Gast im Hohlraum eines  $\pi$ -elektronenarmen Wirtes zu binden (siehe [83·84]<sup>4+</sup>), ist man versucht, diese beiden supramolekularen Strukturmerkmale zu kombinieren. Daß dies grundsätzlich möglich ist, wurde auch dadurch deutlich, daß in dem aus 1,5-Dinaphtho-[44]krone-12 und 2 Äquivalenten **79**<sup>2+</sup> erhaltenen Kristall kontinuierliche  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Stapel vorliegen<sup>[262]</sup>, bei denen die Dikationen abwechselnd als Gast in den Makrocyclen eingelagert sind oder sich sandwichartig zwischen diesen befinden. Das Design eines entsprechenden [2]Catenans (Abb. 65) ergab sich daher folgerichtig aus der supramolekularen Chemie komplementärer  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren. Die

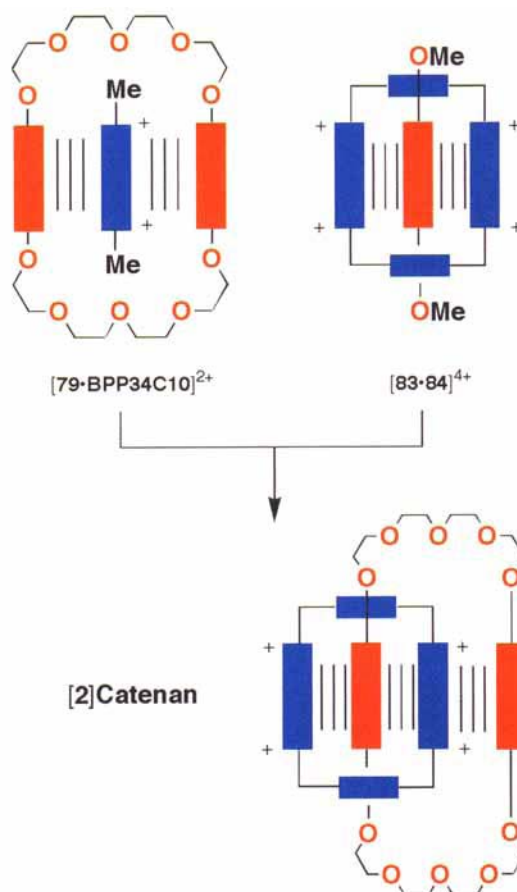


Abb. 65. Der Entwurf eines Konzepts für ein [2]Catenan ausgehend von den in Abb. 63 und 64 gezeigten Rezeptoren.

Reaktion des Bis(pyridylpyridinium)-Salzes **85**<sup>2+</sup> mit 1,4-Bis-(brommethyl)benzol **86** in Acetonitril bei Raumtemperatur in Gegenwart von drei Moläquivalenten **BPP34C10**, führt nach Reinigung und Austausch des Gegenions zum [2]Catenan **88**·4PF<sub>6</sub> in 70 % Ausbeute<sup>[263]</sup> (Abb. 66). Die hohe Ausbeute überrascht angesichts der drastischen Reaktionsbedingungen und der niedrigen Ausbeuten bei den unabhängigen Synthesen von **BPP34C10** und **83**<sup>4+</sup>. Mechanistisch betrachtet<sup>[264]</sup> wird **85**<sup>2+</sup> zunächst mit 1,4-Bis-(brommethyl)benzol **86** zur Zwischenstufe **87**<sup>3+</sup> alkyliert. Deren 4,4'-Bipyridinium-Einheit wird dann rasch und fest durch **BPP34C10** komplexiert, und es entsteht [87·BPP34C10]<sup>3+</sup>, das durch elektrostatische, CT- und  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -elektronenreichen Hydrochinonringen und der  $\pi$ -elektronenarmen 4,4'-Bipyridinium-Einheit stabilisiert wird. Die Anordnung in diesem Komplex ist ideal, um in einer zweiten, ringschließenden Reaktion das Bromatom nucleophil unter Bildung des [2]Catenans zu substituieren. Die Kristallstrukturanalyse von **88**·4PF<sub>6</sub>·5MeCN<sup>[263, 265]</sup> zeigt, daß lineare kontinuierliche [2]Catenan-Stapel vorliegen (Abb. 67), die so angeordnet sind, daß  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren intra- und intermolekular<sup>[266]</sup> mit einem Abstand von 3.5 Å alternieren. Mit dynamischer <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt<sup>[263, 265]</sup>, daß das [2]Catenan auch in Lösung hochgeordnet vorliegt. Dabei können drei dynamische Prozesse beobachtet werden (Abb. 68):

- 1) Der neutrale Makrocyclus **BPP34C10** rotiert um die komple-

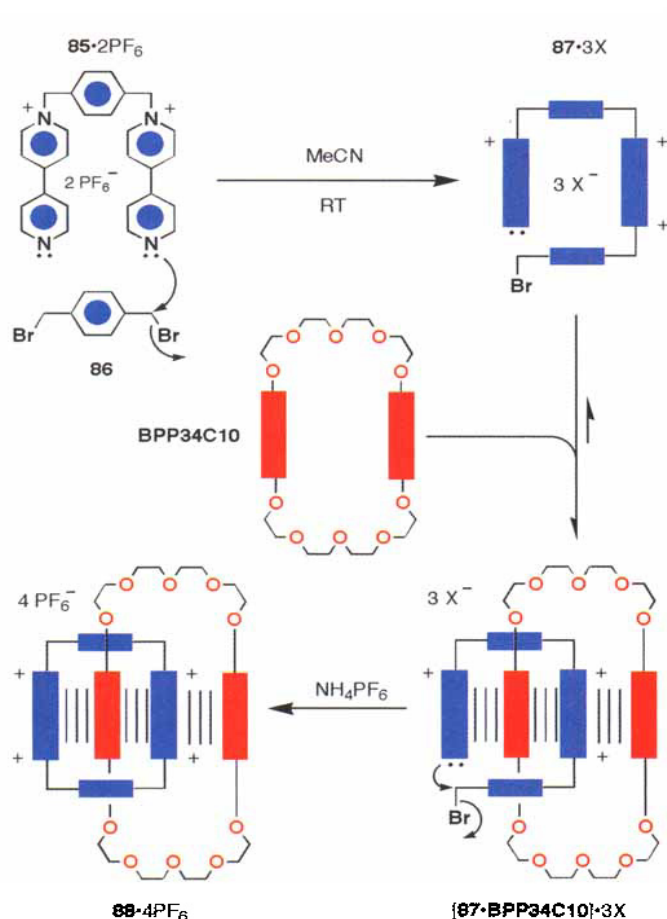


Abb. 66. Der Selbstorganisation eines [2]Catenans durch die gegenseitige Erkennung von geeignet orientierten  $\pi$ -Donoren (rot) und  $\pi$ -Acceptoren (blau). Der Schlüsselschritt dieses Reaktionsschemas ist die Bindung der Paraquat-artigen Zwischenstufe **87**·3X durch **BPP34C10**. RT = Raumtemperatur.

xierte Bipyridinium-Einheit des Cyclophans **83**<sup>4+</sup> (Prozeß I, Abb. 68). Da dabei alle nichtkovalenten  $\pi$ -Wechselwirkungen im [2]Catenan aufgehoben werden, weist dieser Prozeß eine relativ hohe Energiebarriere auf und findet bei 25 °C nur 22mal pro Sekunde statt. 2) Ein Hydrochinonring von **BPP34C10** wandert entlang der Peripherie von **83**<sup>4+</sup>, und zwar in Form einer Piouette um die OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O-Achse des anderen Hydrochinonrings (Prozeß II, Abb. 68). Da dabei nur eine der  $\pi$ -Wechselwirkungen im [2]Catenan unterbrochen wird, hat dieser Prozeß eine sehr viel niedrigere Energiebarriere als der erste, und die Piouettenrotation findet bei 25 °C 7000mal pro Sekunde statt. 3) Der Hydrochinonring im Hohlraum des Cyclophans schaukelt hin und her (Prozeß III, Abb. 68). Dieser Prozeß ist bei tiefer Temperatur so langsam, daß für die in unterschiedlichen magnetischen Umgebungen vorliegenden Hydrochinon-Protonen zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signale erhalten werden; bei 25 °C findet er 1.6 × 10<sup>6</sup>mal pro Sekunde statt. Der zur Bildung des [2]Catenans **88**·4PF<sub>6</sub> führende Selbstorganisationsprozeß ist bemerkenswert flexibel und toleriert sowohl den Einbau anderer Kronenether<sup>[265, 267]</sup> als auch Veränderungen der *p*-Xylyl-Einheiten<sup>[265, 268]</sup> in **83**<sup>4+</sup>.

Um zu  $[n]$ Catenanen zu gelangen, müssen eine oder mehrere der makrocyclischen Komponenten vergrößert werden. Die

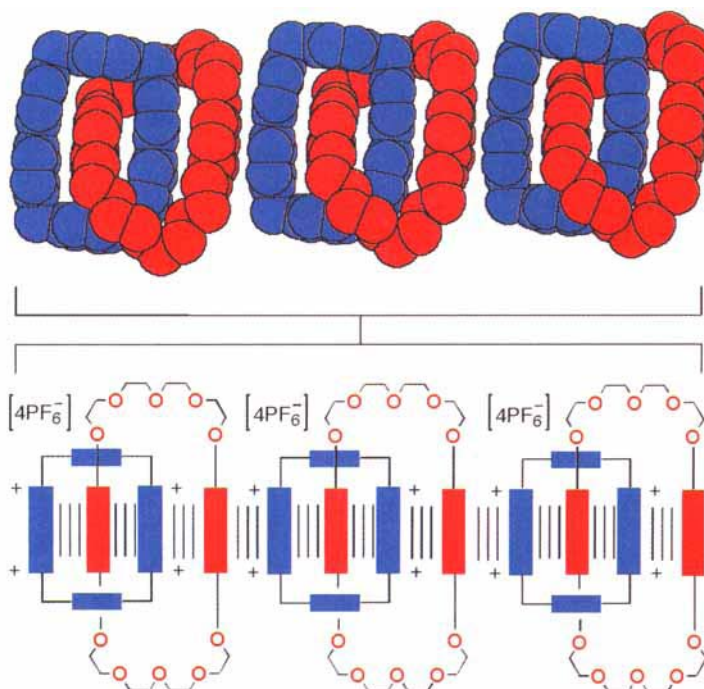


Abb. 67. Die gegenseitige Erkennung von geeignet orientierten  $\pi$ -Donoren (rot) und  $\pi$ -Acceptoren (blau) zur Steuerung der [2]Catenanbildung, ist sowohl intra- als auch intermolekular wirksam. So liegt das [2]Catenan **88**·4PF<sub>6</sub> im Festkörper als kontinuierlicher  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Stapel vor.

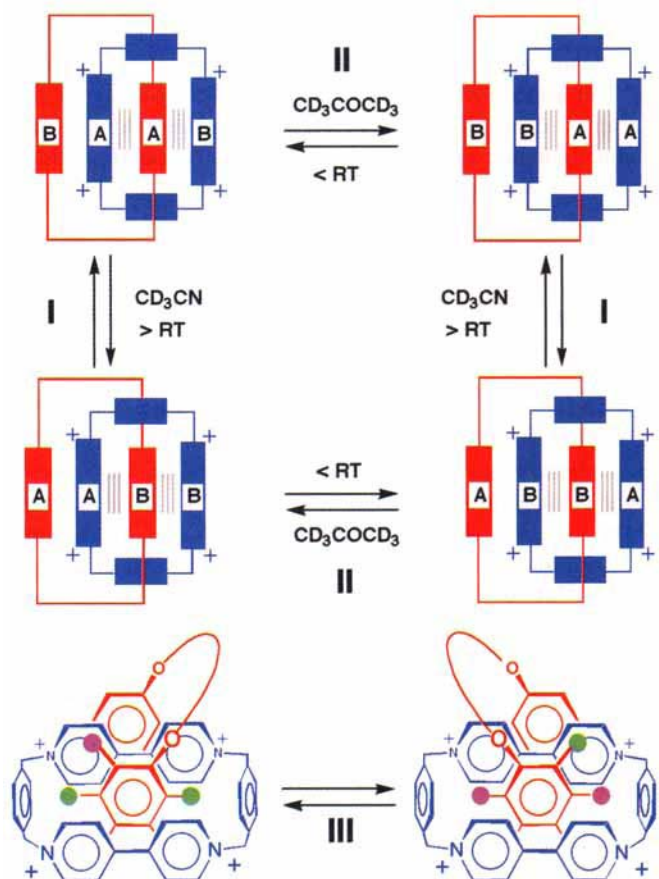


Abb. 68. Die drei dynamischen Prozesse in einem [2]Catenan. Einzelheiten siehe Text.

Umsetzung des erweiterten Makrocyclus **TPP68C20**<sup>[269]</sup> mit **85**·2 PF<sub>6</sub> und **86** in DMF bei Raumtemperatur und unter hohem Druck führte zum [2]Catenan **89**·4 PF<sub>6</sub> in 12% Ausbeute (Abb. 69). Die dynamischen Prozesse, die für das kleinere [2]Catenan **88**·4 PF<sub>6</sub> charakteristisch sind, treten auch bei **89**·4 PF<sub>6</sub> auf: Die Pirouettenbewegung von **TPP68C20** entlang

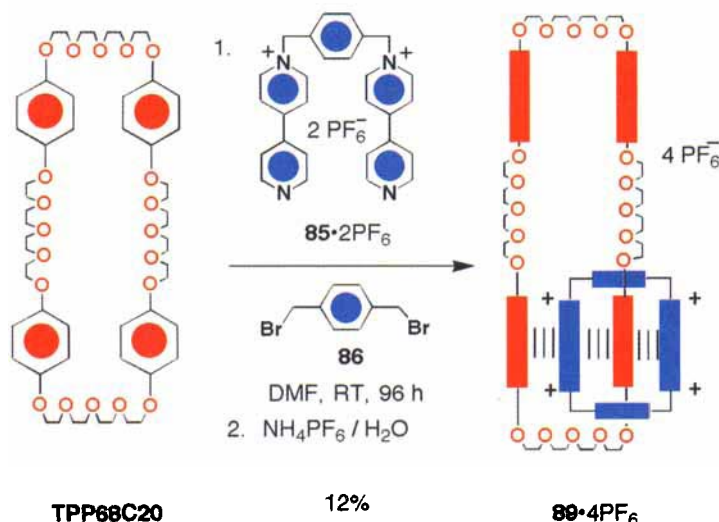


Abb. 69. Synthese eines [2]Catenans mit den Eigenschaften einer molekularen Eisenbahn.

der Peripherie von **83**<sup>4+</sup> weist wegen des größeren Hohlraums eine sehr viel niedrigere Energiebarriere auf und findet daher 28000mal pro Sekunde statt. Die Bewegung des **TPP68C20**-Rings durch den Hohlraum des Cyclophans **83**<sup>4+</sup> läßt sich durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachweisen; bei Raumtemperatur finden 300 Umläufe pro Sekunde statt. Dabei komplexiert das Cyclophan **83**<sup>4+</sup> nacheinander alle Hydrochinon-Ringe, was uns dazu veranlaßte, **89**·4 PF<sub>6</sub> als „molekulare Eisenbahn“ zu bezeichnen<sup>[269]</sup>. Werden die gleichen Reagentien unter einem Druck von 10 kbar umgesetzt<sup>[269]</sup>, entsteht das [3]Catenan **90**·8 PF<sub>6</sub> (Abb. 70), in dem zwei Cyclophane **83**<sup>4+</sup>

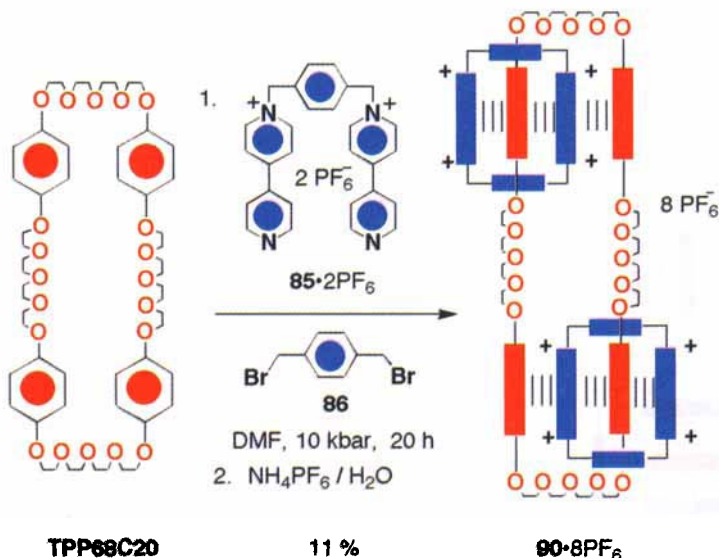


Abb. 70. Synthese eines [2]Catenans mit den Eigenschaften eines molekularen Karussells.

und der Makrocyclus **TPP68C20** ineinandergreifen, in 11% Ausbeute. Wie in **89**·4 PF<sub>6</sub> komplexieren auch die Cyclophan-Ringe **83**<sup>4+</sup> in **90**·8 PF<sub>6</sub> nacheinander die Hydrochinon-Einheiten von **TPP68C20**. Dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen ergaben, daß dabei die Symmetrie des Systems erhalten bleibt. Es existiert daher in Lösung nur das Translationsisomer<sup>[270]</sup>, in dem sich zwischen den beiden **83**<sup>4+</sup>-Ringen ein nicht-komplexierter Hydrochinon-Ring befindet – „Auffahrunfälle“ finden in diesem „molekularen Karussell“ also nicht statt.

Nach Molecular-Modeling-Untersuchungen sollte es möglich sein, zwei Hydrochinon-Ringe in ein größeres Cyclophan einzubinden, in dem der *p*-Xylyl-Spacer (**83**<sup>4+</sup>) durch eine *p*-Bitolyl-Einheit ausgetauscht wurde. Zwar ist die Synthese dieses erweiterten Cyclophans<sup>[271]</sup> nicht unproblematisch, doch gelang es, durch Umsetzung von **91**·2 PF<sub>6</sub> mit Bis(brommethyl)biphenyl **92** in Gegenwart von **BPP34C10** oder **1/5DN38C10** die [3]Catenane **93**·4 PF<sub>6</sub> bzw. **94**·4 PF<sub>6</sub> in 20 bzw. 31% Ausbeute zu erhalten<sup>[272]</sup> (Abb. 71). Nach den Kristallstrukturanalysen befinden sich tatsächlich zwei Hydrochinon-Ringe im 11 × 11 Å<sup>2</sup> großen Hohlraum des positiv geladenen Makrocyclus. Durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ließ sich zeigen, daß auch in diesem [3]Catenan die bei den anderen Catenanen festgestellten dynamischen Prozesse stattfinden: Die neutralen Ringe rotieren bei Raumtemperatur 8000mal pro Sekunde um die Hydrochinon-Einheiten des geladenen Rings.

Die erfolgreiche Selbstorganisation des [2]Catenans **89**·4 PF<sub>6</sub> sowie der [3]Catenane **93**·4 PF<sub>6</sub> und **94**·4 PF<sub>6</sub> führte uns zu der Überlegung, durch Kombination dieser beiden Synthesen ein [5]Catenan herzustellen. So sollte aus **89**·4 PF<sub>6</sub> durch anschließende Umsetzung mit **91**·2 PF<sub>6</sub> und **92** ein [5]Catenan entstehen. Alternativ dazu sollte es möglich sein, ein [5]Catenan aus einem [3]Catenan, das durch Umsetzung von **TPP68C20** mit **91**·2 PF<sub>6</sub> und **92** zugänglich sein sollte, und zwei **83**<sup>4+</sup>-Ringen, analog der Herstellung von **90**·8 PF<sub>6</sub>, zu erhalten. Bedauerlicherweise konnte keine dieser Erwartungen erfüllt werden. Vermutlich ist **TPP68C20** zu flexibel, so daß eine effiziente molekulare Erkennung zwischen diesem Makrocyclus und den entstehenden geladenen Makrocyclen nicht möglich ist. Wir verwendeten daher **TPP51C15**, einen Kronenether dessen Ringgröße zwischen der des erfolgreich verwendeten **BPP34C10** und der des erfolglos eingesetzten **TPP68C20** liegt. Aus **91**·2 PF<sub>6</sub> und **92** erhält man in Gegenwart von **TPP51C15** das [3]Catenan **95**·4 PF<sub>6</sub> in 3.5% Ausbeute<sup>[273]</sup> (Abb. 72). Dessen Umsetzung mit **85**·2 PF<sub>6</sub> und **86** unter sehr hohem Druck liefert das [4]Catenan **96**·8 PF<sub>6</sub> in 22% Ausbeute und das [5]Catenan **97**·12 PF<sub>6</sub> in Spuren. Die Trägheit, mit der **96**·8 PF<sub>6</sub> mit **85**·2 PF<sub>6</sub> und **86** zu **97**·12 PF<sub>6</sub> reagiert, war sehr überraschend. Mit **1/5TN57C15** statt **TPP51C15**, d.h. durch Ersatz der Hydrochinon- durch 1,5-Dioxynaphthalin-Einheiten, gelang schließlich die Synthese eines [5]Catenans in makroskopischer Menge, dem wir den Namen „Olympiadan“ gegeben haben<sup>[273]</sup> (Abb. 73 a). Dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen (Abb. 73 b) belegen die hohe Symmetrie dieses Moleküls. Bei 60 °C ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Olympiadans bemerkenswert einfach, was darauf hindeutet, daß die Bewegungen aller ineinandergreifenden Ringe relativ zueinander auf der NMR-Zeitskala schnell ist.

Auch chirale Catenane wurden durch Selbstorganisation hergestellt<sup>[274, 275]</sup>. So entsteht aus **85**·2 PF<sub>6</sub>, **98** und **BPP34C10** in Acetonitril bei Raumtemperatur in zehn Tagen das Bis[2]-



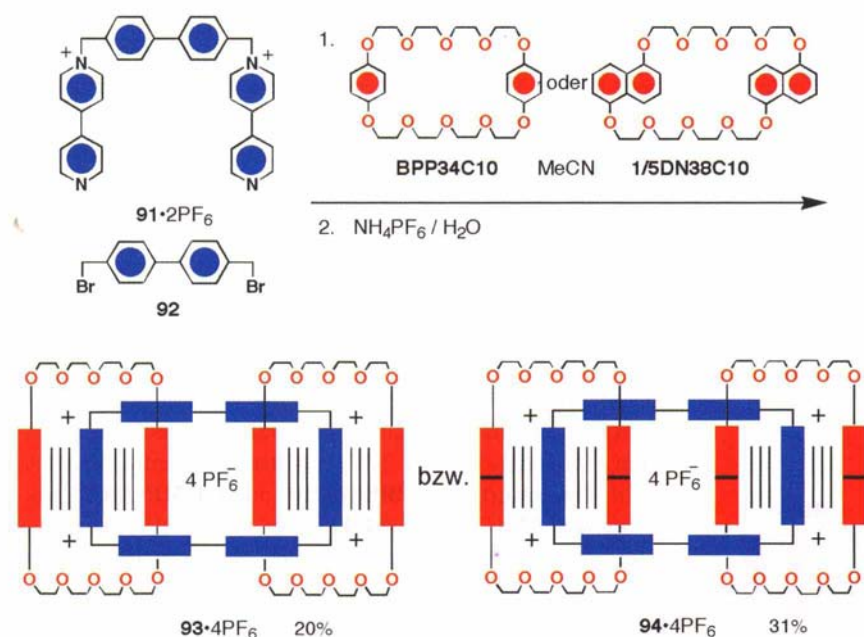


Abb. 71. Synthese eines [3]Catenans mit einem erweiterten tetrakationischen Cyclophan.

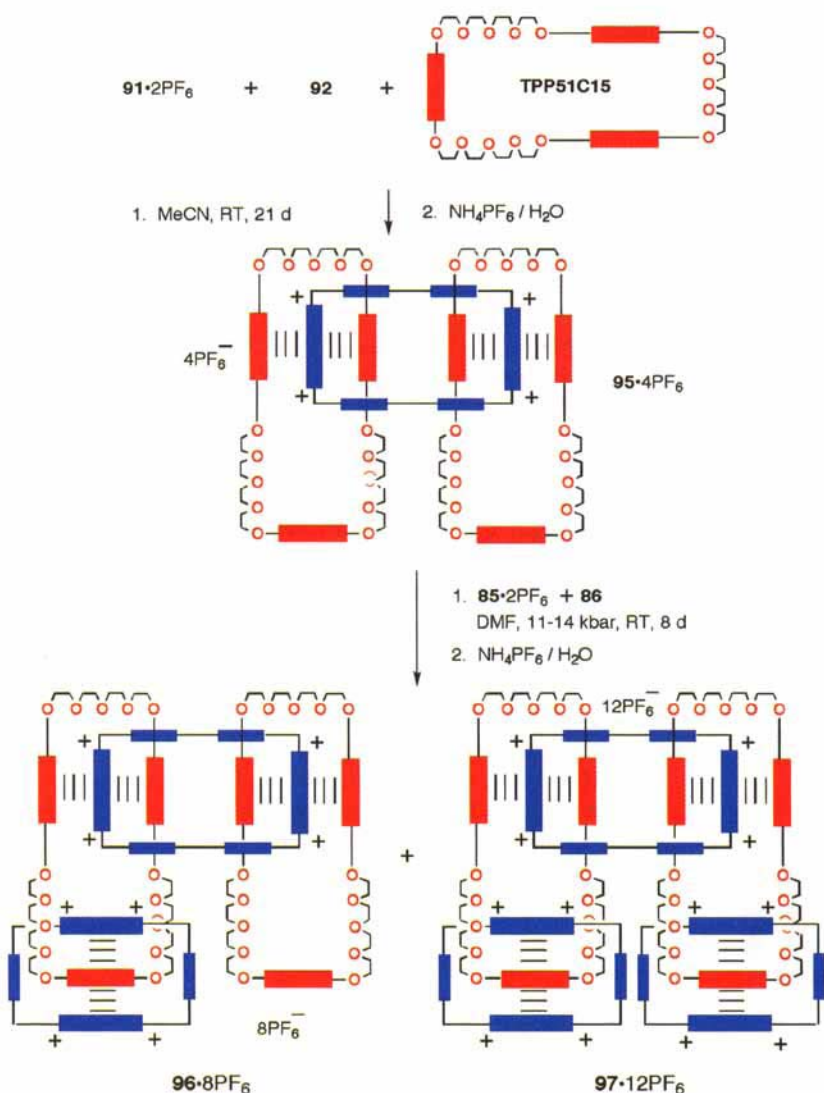


Abb. 72. Synthesen eines [4]- und eines [5]Catenans.

catenan)  $99 \cdot 8 \text{PF}_6$  in 13% Ausbeute (Abb. 74). Dabei tritt eine bemerkenswerte Selektivität zugunsten der Cyclisierung mit *para*-ständigen Brommethylgruppen in **98** auf. Das einzige isolierbare Catenan ist  $99 \cdot 8 \text{PF}_6$ . Es ist planarchiral, was durch das charakteristische AB-Spinsystem der vier homotopen Gruppen von diastereoen benzyliischen Methylenprotonen an der zentralen, tetrasubstituierten Benzol-Einheit im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zum Ausdruck kommt. Interessanterweise ist die Herstellung von  $99 \cdot 8 \text{PF}_6$  aus  $100 \cdot 4 \text{PF}_6$  und **86** in Gegenwart von **BPP34C10** nicht möglich. Der hochselektive, einstufige Aufbau eines chiralen Bis([2]catenans) aus fünf Molekülbausteinen zeigt deutlich die Stärke unserer Synthesestrategie, die auf Selbstorganisationsprozessen durch molekulare Erkennung zwischen komplementären  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren beruht.

Es wurden auch Untersuchungen zur Kontrolle der dynamischen Prozesse bei Catenanen durchgeführt. So lassen sich hochselektiv Translationsisomere herstellen<sup>[276]</sup>, indem man die Eigenschaften der  $\pi$ -elektronenreichen oder der  $\pi$ -elektronenarmen Komponenten gezielt verändert.

Fortschritte<sup>[277]</sup> auf dem Gebiet der polymeren Catenane konnten durch die Synthesen zweier Bis([2]catenane) erzielt werden. Im Prinzip lassen sich polymere Strukturen durch die Verknüpfung von Komponenten, die durch Bis(catenane) verknüpft sind, aufbauen, wobei die zu verknüpfenden Komponenten  $\pi$ -elektronenreich oder -arm und die Bis(catenane) entsprechend  $\pi$ -elektronenarm bzw. -reich sein können (Abb. 75 a bzw. b). Die Bis([2]catenane)  $101 \cdot 8 \text{PF}_6$  und  $102 \cdot 8 \text{PF}_6$  sind Prototypen für diese beiden Varianten.

Die Nützlichkeit komplementärer  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren zeigt sich nicht nur bei der Bildung von Catenanen. Auch [2]Rotaxane lassen sich nach diesem Konzept<sup>[265]</sup> durch Selbstorganisation erhalten. Dabei nutzt man entweder die Auffädelungsmethode (Abb. 76a), wobei beispielsweise ein komplexiertes Diol durch Anhängen sperriger Silylgruppen fixiert wird, oder das Klammerverfahren (Abb. 76b), bei dem das tetrakationische Cyclophan um das handtelförmige Templat aufgebaut wird. Diese Syntheseprozesse sind nicht auf die in Abbildung 76 gezeigten, einfachen Beispiele beschränkt: So erhält man durch Umsetzung von  $85 \cdot 2 \text{PF}_6$  mit **86** in Gegenwart des Bis(silylethers) **103** das [2]Rotaxan  $104 \cdot 4 \text{PF}_6$ <sup>[278]</sup> in 32% Ausbeute

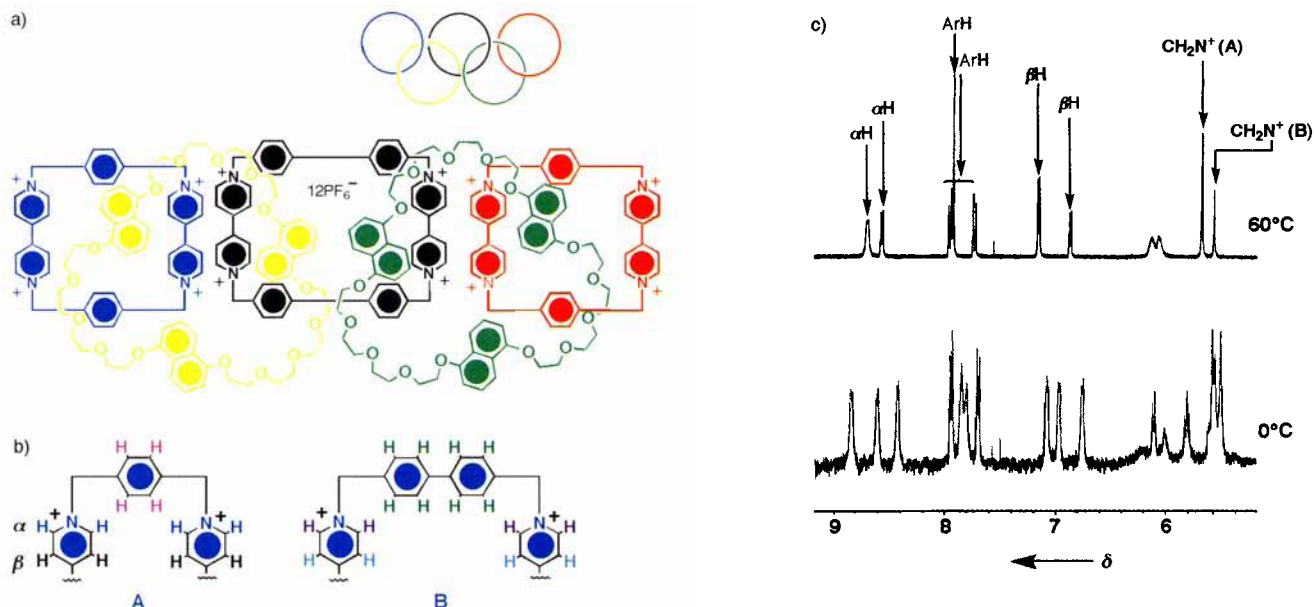


Abb. 73. Olympiadan: a) Strukturformel, b) Teilstrukturen für die Zuordnung und c) Ausschnitt aus seinen 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 0 und bei 60 °C. Die kleinen, blau, schwarz und rot dargestellten Makrocyclen sind mit **A** und die großen, gelb und grün dargestellten mit **B** gekennzeichnet.

(Abb. 77). Das tetrakationische Cyclophan pendelt bei Raumtemperatur zwischen den beiden äquivalenten Hydrochinon-Einheiten der hantelförmigen Komponente dieses [2]Rotaxans 1800mal pro Sekunde hin und her. Bei  $-50\text{ °C}$  kommt dieser Positionswechsel zum Stillstand, so daß die beiden Hydrochinon-Ringe nicht mehr äquivalent sind, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch festgestellt werden kann. Derartige Systeme werden auch als „molekulare Pendelbusse“ bezeichnet. Sie können als Grundbausteine für molekulare Funktionseinheiten dienen.

Wird eine der beiden Hydrochinon-Einheiten gegen einen anderen Baustein mit besseren oder schlechteren  $\pi$ -Donoreigenschaften ausgetauscht (rot bzw. hellblau in Abb. 78), sollte der positiv geladene Makrocyclen im Grundzustand an der besseren  $\pi$ -Donor-Bindungsstelle lokalisiert sein (a). Durch Oxidation des komplexierten  $\pi$ -Donors zum Radikalkation sollte dessen  $\pi$ -Donorfähigkeit drastisch vermindert werden (b), so daß der im Grundzustand schlechtere  $\pi$ -Donor zum besseren wird. Dann sollte das tetrakationische Cyclophan zu diesem  $\pi$ -Donor

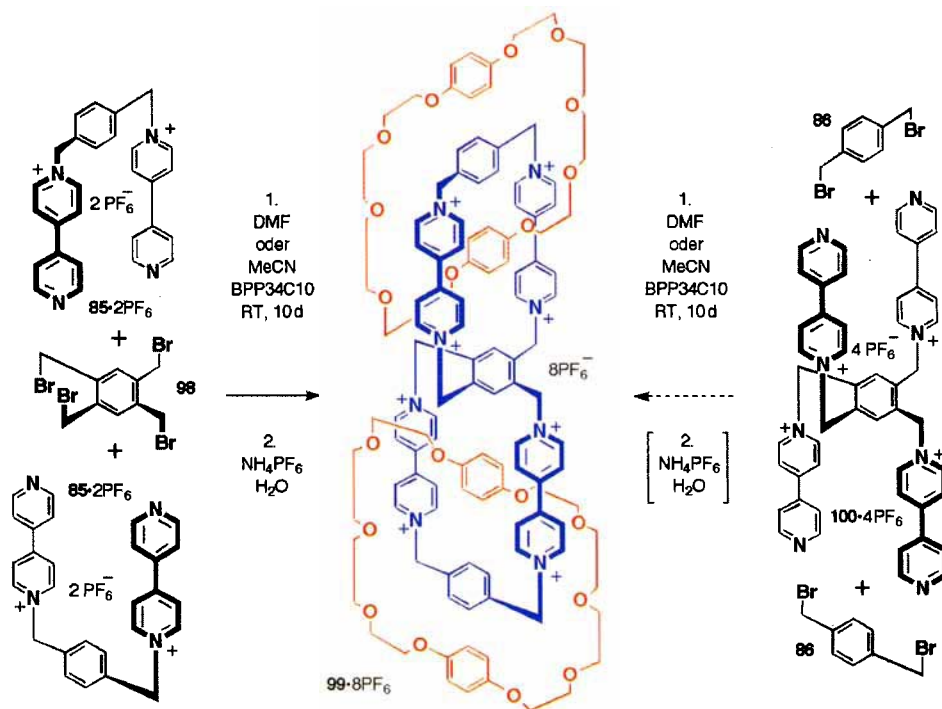


Abb. 74. Synthese eines chiralen Bis([2]catenans). Nur der linke der beiden gezeigten Synthesewege führte zum Erfolg.

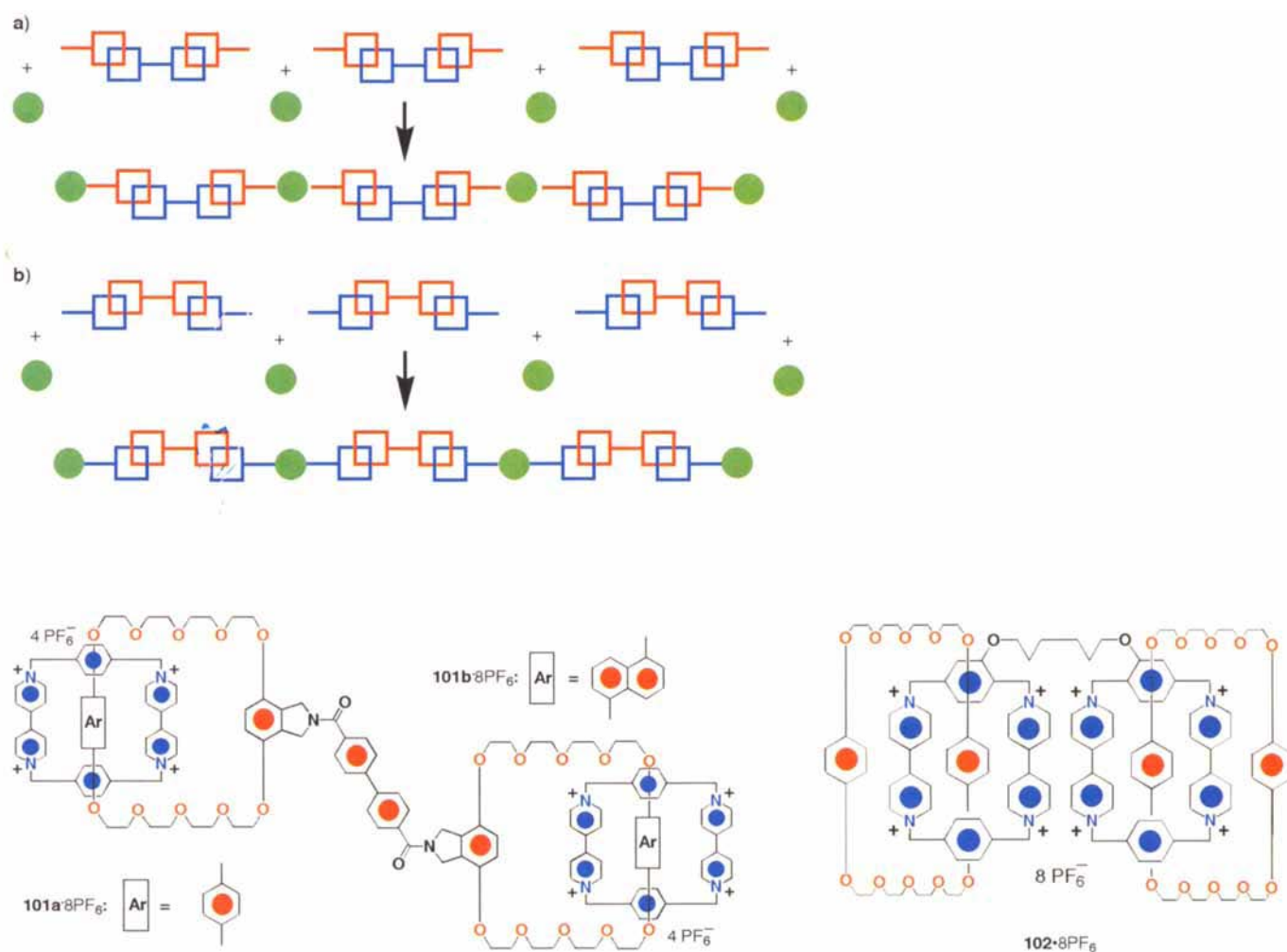


Abb. 75. Zwei Konzeptionen (a, b) für die Synthese von polymeren Catenanen sowie die für jede Variante prototypische Ausgangsverbindung **101** bzw. **102**.

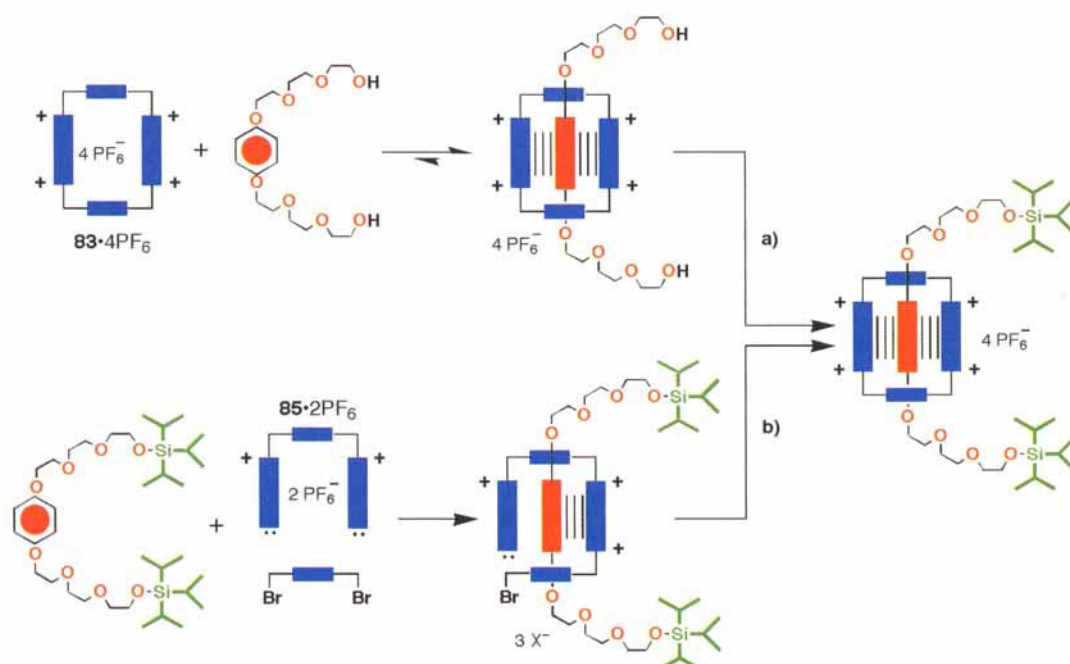


Abb. 76. Beispiele für die Selbstorganisation von [2]Rotaxanen durch die Erkennung komplementärer  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren:  
a) Auffädelungs-, b) Klammervverfahren.



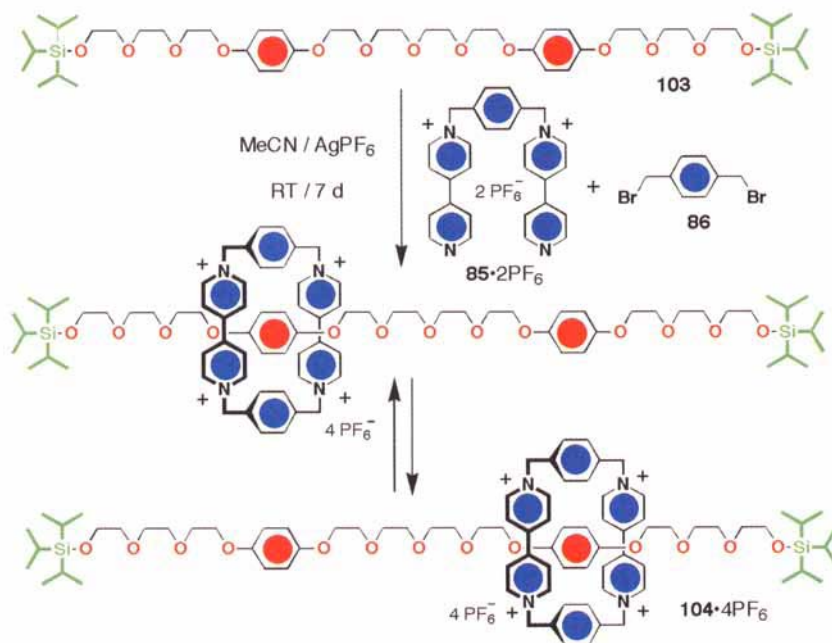


Abb. 77. Selbstorganisation eines [2]Rotaxans mit den Eigenschaften eines molekularen Pendelbusses. Diese Synthese nach dem Klammerverfahren ist über die Erkennung komplementärer  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren gesteuert.

wechseln (c). Durch Reduktion sollte das System wieder in den Ausgangszustand zurückkehren und somit wie ein Ein-Aus-Schalter funktionieren. Bislang wurden drei Systeme dieser Art entwickelt und untersucht<sup>[258, 279, 280]</sup>. Im ersten Fall wurden eine Hydrochinon-Einheit als stärkerer und eine *p*-Xylyl-Ein-

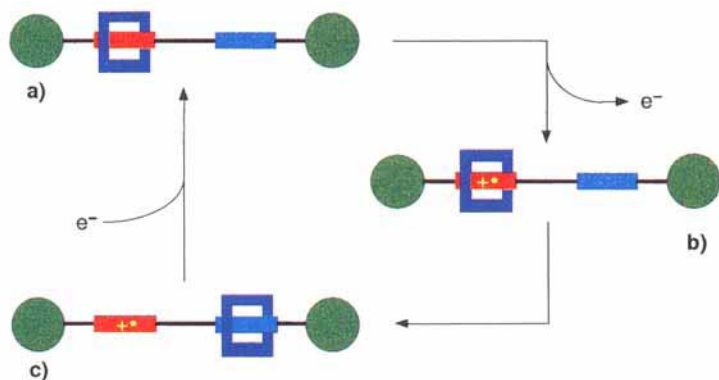


Abb. 78. Die elektrochemische Kontrolle der Position eines tetrakationischen Cyclophans in einem molekularen Pendelbus (a, b, c siehe Text).

heit als schwächerer  $\pi$ -Donor verwendet<sup>[279]</sup> (Abb. 79 a). Die Aufenthaltsverteilung des geladenen Makrocyclus beträgt bei  $-30^\circ\text{C}$  70:30 zugunsten der Hydrochinon-Bindungsstelle, was die elektrochemische Kontrolle der Cyclophan-Position sehr erschwert. Beim zweiten System enthält die hantelförmige Komponente eine Indol-Einheit als stärkeren und eine Hydrochinon-Einheit als schwächeren  $\pi$ -Donor<sup>[258]</sup> (Abb. 79 b). Entgegen unseren Erwartungen bevorzugt der tetrakationische Makrocyclus hier die Hydrochinon-Bindungsstelle, weshalb dieser molekulare Pendelbus nicht funktioniert. Im dritten System wurden ein Tetrathiafulvalen (TTF)<sup>[281]</sup> als starker  $\pi$ -Donor und zwei äquivalente Hydrochinonringe als schwächere  $\pi$ -Donoren in die Hantel eingebaut<sup>[280]</sup> (Abb. 79 c). Die Position des tetrakationischen Cyclophans ist in diesem System vom Lö-

sungsmittel abhängig. In  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  ist das Cyclophan bei Raumtemperatur ausschließlich an einem der Hydrochinonringe lokalisiert, in  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  beträgt die Aufenthaltsverteilung 75:25 zugunsten der TTF-Bindungsstelle. Durch Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  in geringer Menge zur  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ -Lösung des [2]Rotaxans wird das Gleichgewicht weiter zugunsten der Besetzung der TTF-Bindungsstelle verschoben und dadurch die elektrochemische Kontrolle möglich.

Ein chemisch und elektrochemisch kontrollierbarer molekularer Pendelbus wurde auf der Grundlage dieser Konzepte kürzlich synthetisiert<sup>[282]</sup>. Mit Biphenol-Einheiten als schwächeren und Benzidin-Einheiten als stärkeren  $\pi$ -Donoren wurde der molekulare Pendelbus  $105 \cdot 4\text{PF}_6$  erhalten, bei dem die Position des tetrakationischen Cyclophans sowohl chemisch als auch elektrochemisch kontrolliert werden kann (Abb. 80). Im Grundzustand beträgt die Aufenthaltsverteilung in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 229 K 84:16 zugunsten der Benzidin-Bindungsstelle. Durch Zugabe von Trifluoressigsäure werden die Stickstoffatome des Benzidins protoniert, was dazu führt, daß das Tetrakation nun ausschließlich die Biphenol-Bindungsstelle besetzt. Die ursprüngliche Aufenthaltsverteilung kann durch Zugabe von Pyridin wieder hergestellt werden. Die elektrochemische Oxidation der Benzidin-Einheiten zum Radikalkation führt zu ähnlichen Veränderungen in der Positionierung des Cyclophans (Abb. 80).

Die Redoxprozesse, die zur gezielten Bewegung eines molekularen Pendelbusses notwendig sind, lassen sich nicht nur elektrochemisch induzieren, sondern auch photochemisch. Wir konnten dies anhand einer einfachen, photochemisch gesteuerten Maschine zeigen<sup>[283]</sup> (Abb. 81). Aus dem Cyclophan  $83 \cdot 4\text{Cl}$  und dem Diol **106** bildet sich in sauerstofffreier 0.1 M NaOAc-Lösung der stabile, Pseudorotaxan-artige Komplex  $[83 \cdot 106] \cdot 4\text{Cl}$ , der aufgrund von CT-Absorptionen bei 520 nm eine charakteristische violette Farbe hat. Darüber hinaus wird durch die Komplexbildung die Fluoreszenz der Naphthalin-Einheit in **106** gelöscht. Durch Bestrahlung in Gegenwart des Photosensibilisators (PS) 9-Anthracencarbonsäure, der im angereg-

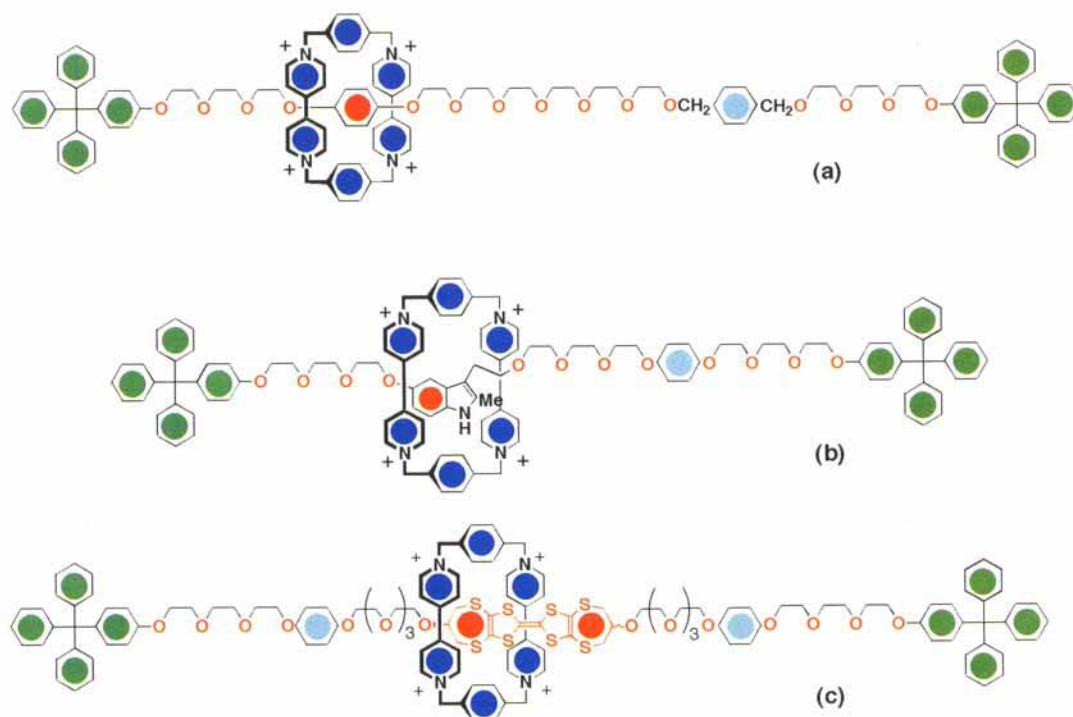


Abb. 79. Drei Prototypen steuerbarer molekularer Pendelbusse.

ten Zustand ein starkes Reduktionsmittel ist, werden Elektronen von **PS** auf  $[83 \cdot 106] \cdot 4\text{Cl}$  übertragen und so das Cyclophan  $83^{4+}$  zum Radikalkation  $83^{3+}$  reduziert. Um die schnelle Elektronenübertragung von  $83^{3+}$  auf **PS** zu verhindern, wird Triethanolamin als „Opfer“-Reduktionsmittel zugesetzt, das den Sensibilisator wieder in seinen Ausgangszustand überführt. Da die Wechselwirkung zwischen  $83^{3+}$  und **106** nicht mehr stark genug ist, um den Komplex zusammenzuhalten, dissoziiert das

Pseudorotaxan, und die Fluoreszenz des Naphthalinrings tritt wieder auf. Im Experiment waren nach einer Bestrahlungszeit von 25 min 35 % des Pseudorotaxans entfällt. Mit (Luft-) Sauerstoff wird  $83^{3+}$  augenblicklich zu  $83^{4+}$  reoxidiert, und der Komplex  $[83 \cdot 106] \cdot 4\text{Cl}$  wird wiederhergestellt. Die Prinzipien, die wir anhand dieses Systems demonstrieren konnten, können auch zum Design von molekularen Pendelbussen verwendet werden, bei denen der Photosensibilisator an einen der Rotaxan-

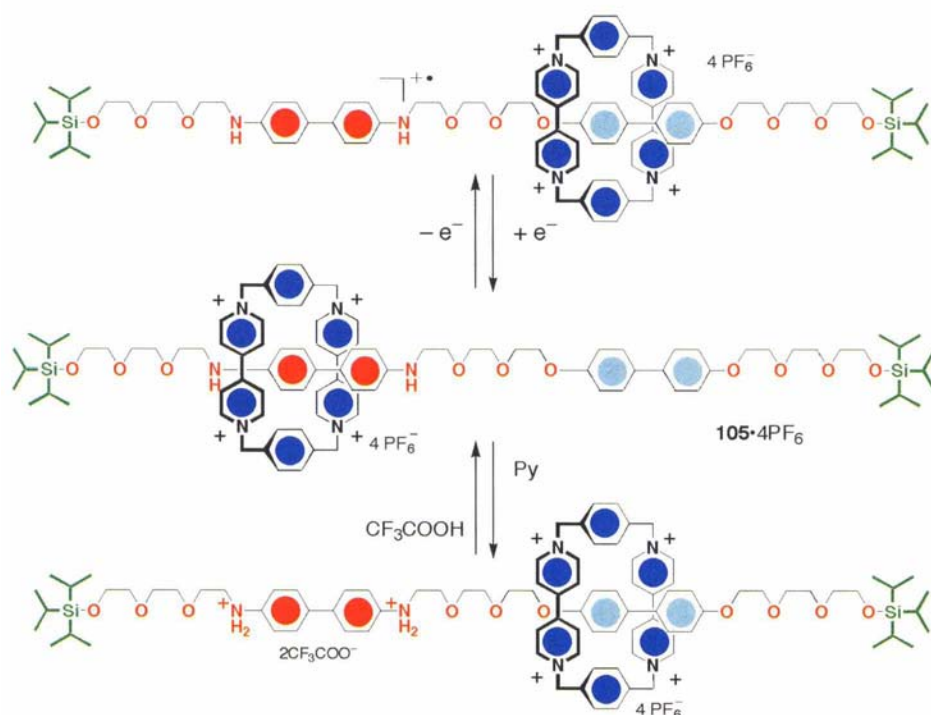


Abb. 80. Elektrochemische und chemische Kontrolle der Translationsisomerie in einem molekularen Pendelbus auf der Basis komplementärer  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren. Py = Pyridin.

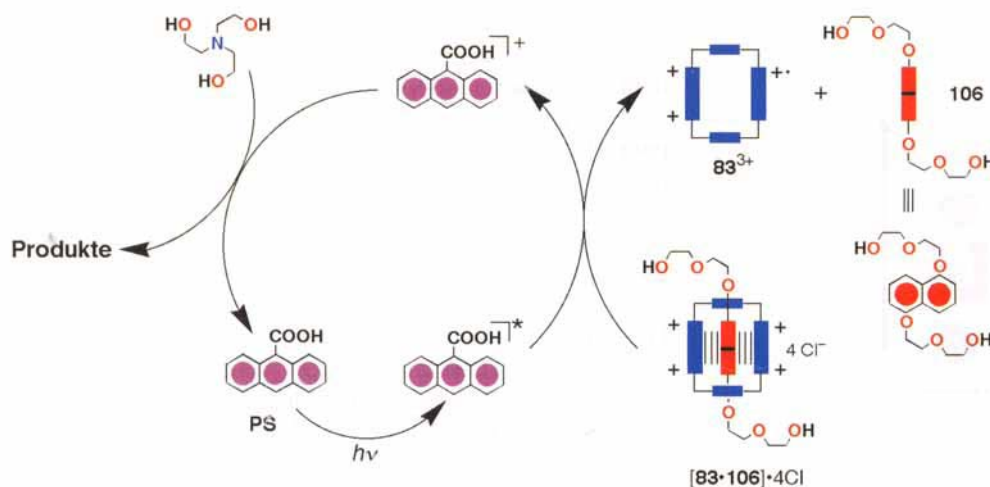


Abb. 81. Eine einfache, photochemisch betriebene molekulare Maschine.

Stopper angebracht ist. Ein erster Erfolg bei der Entwicklung derartiger Systeme ist die Synthese<sup>[284]</sup> eines molekularen Pendelbusses mit Porphyrin-Stoppern<sup>[285]</sup>.

Nach der erfolgreichen Kontrolle dieser supramolekularen Prozesse bleiben drei große Herausforderungen: 1) die Steuerungsmöglichkeiten leichter und selektiver zu gestalten, 2) die Materialeigenschaften der synthetisierten Verbindungen zu verbessern und 3) die kontrollierbaren Systeme mit der Außenwelt zu verbinden.

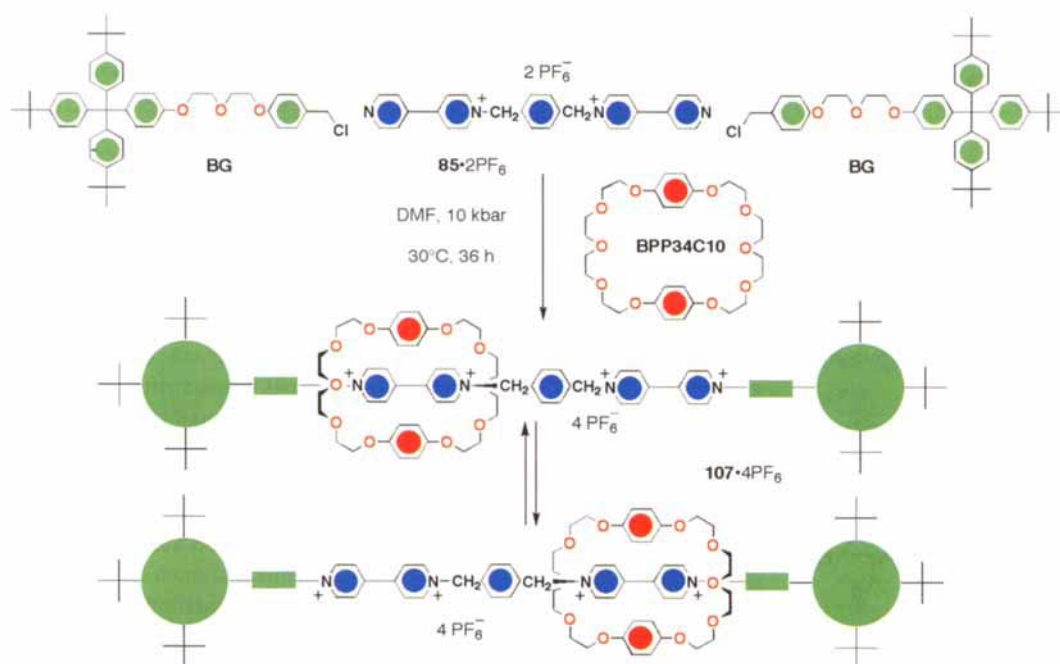
Bislang haben wir uns mit molekularen Pendelbussen beschäftigt, in denen die  $\pi$ -Donoren in der hantelförmigen und die  $\pi$ -Acceptoren in der makrocyclischen Komponente untergebracht waren. Aber auch hier spricht prinzipiell nichts dagegen, diese Anordnung zu invertieren und die  $\pi$ -Donoren in den Makrocyclus und die  $\pi$ -Acceptoren in die Hantel einzubauen. So liefert die Umsetzung von  $85 \cdot 2PF_6$  mit einem geeignet funktionalisierten Stopperelement BG in Gegenwart von BPP34C10 in

stöchiometrischer Menge den molekularen Pendelbus  $107 \cdot 4PF_6$  in 23 % Ausbeute<sup>[286]</sup> (Abb. 82). Untersuchungen mit dynamischer  $^1H$ -NMR-Spektroskopie ergaben, daß sich der BPP34C10-Ring in  $107 \cdot 4PF_6$  bei Raumtemperatur 340 000mal pro Sekunde zwischen den beiden äquivalenten Paraquat-Bindungsstellen hin und her bewegt. Die Reaktion ist insofern selektiv, als daß als Hauptprodukt das [2]Rotaxan und nicht das entsprechende [3]Rotaxan mit zwei BPP34C10-Einheiten entsteht. Diese Selektivität hängt von den Reaktionsbedingungen ab, beträgt im allgemein aber etwa 10:1 zugunsten des [2]Rota-

xans. Zur Synthese eines [3]Rotaxans mit zwei BPP34C10-Ringen muß daher eine alternative Synthesestrategie entwickelt werden.

Wir vermuteten, daß durch gezielte Veränderungen an den Stoppern deren Größe auf die des BPP34C10-Rings abgestimmt werden kann, so daß der Makrocyclus bei erhöhter Temperatur über die Stopper „schlüpfen“ kann (Abb. 83). Durch die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Donoren des Kronenethers und den  $\pi$ -Acceptoren der Hantel wird das dabei gebildete Rotaxan thermodynamisch stabilisiert und dadurch die Aktivierungsenergie für das „Zurückschlüpfen“ im Vergleich zu der der Rotaxanbildung erhöht, so daß das [2]Rotaxan bei Raumtemperatur stabil sein sollte.

Erhitzt man die Verbindungen  $108a \cdot 2PF_6$ – $108c \cdot 2PF_6$ , deren Dikationen hantelförmig sind, zehn Tage mit BPP34C10 im Überschuß in Acetonitril auf 60 °C, erhält man die [2]Rotaxane  $109a \cdot 2PF_6$ – $109c \cdot 2PF_6$  in Ausbeuten zwischen 45 und

Abb. 82. Die Selbstorganisation eines Pendelbus-[2]Rotaxans mit  $\pi$ -Donoren im Makrocyclus und  $\pi$ -Acceptoren im hantelförmigen Teil.



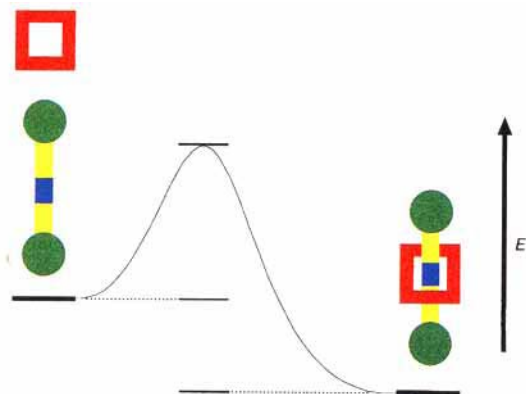


Abb. 83. Das Energieprofil der Rotaxan-Synthese nach der Schlüpfmethode. Die molekulare Erkennung zwischen der Hantel und dem Makrocyclen führt zur thermodynamischen Stabilisierung der Rotaxane.

52 %<sup>[287]</sup> (Abb. 84). Die Verbindung **108d**·2PF<sub>6</sub> gibt unter diesen Reaktionsbedingungen das entsprechende [2]Rotaxan **109d**·2PF<sub>6</sub> nicht in isolierbarer Menge. Die Untersuchung der relativen Geschwindigkeiten der Rotaxanbildung ergab, daß **109d**·2PF<sub>6</sub> zehnmal langsamer entsteht als **109a**·2PF<sub>6</sub>–**109c**·2PF<sub>6</sub>. Auch [3]Rotaxane, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind, können nach diesem Schlüpfmechanismus hergestellt werden. Durch Umsetzung von **110**·4PF<sub>6</sub> mit **BPP34C10** in dreifachem Überschuß über zehn Tage in Acetonitril bei 55 °C erhält man das [2]Rotaxan **111**·4PF<sub>6</sub> und das [3]Rotaxan **112**·4PF<sub>6</sub> in 31 bzw. 8 % Ausbeute (Abb. 85). Mit **BPP34C10** in zehnfachem Überschuß betragen die Ausbeuten 20 bzw. 55 %. Anhand der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **111**·4PF<sub>6</sub> wurde deutlich, daß es sich hierbei um ein weiteres Beispiel für einen molekularen Pendelbus handelt.

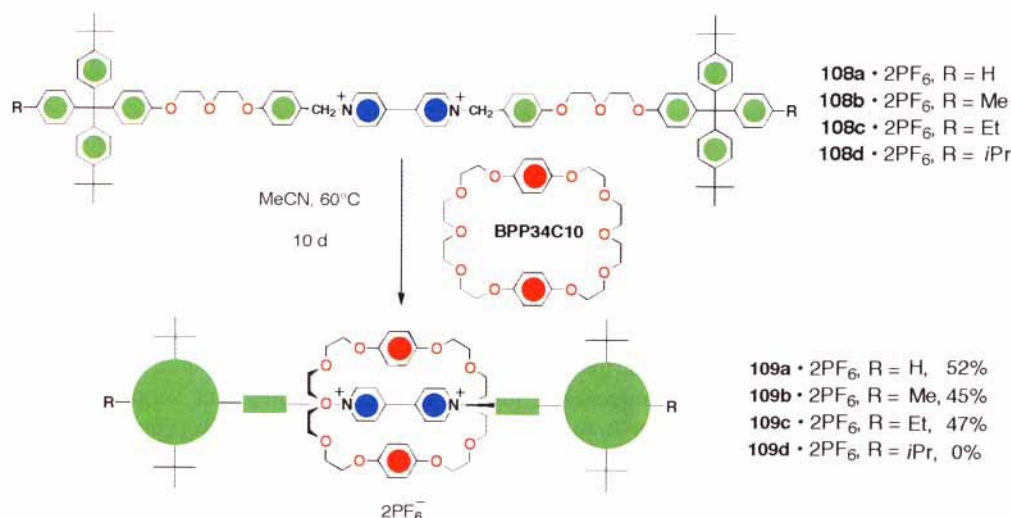


Abb. 84. Synthesen einfacher [2]Rotaxane nach der Schlüpfmethode.

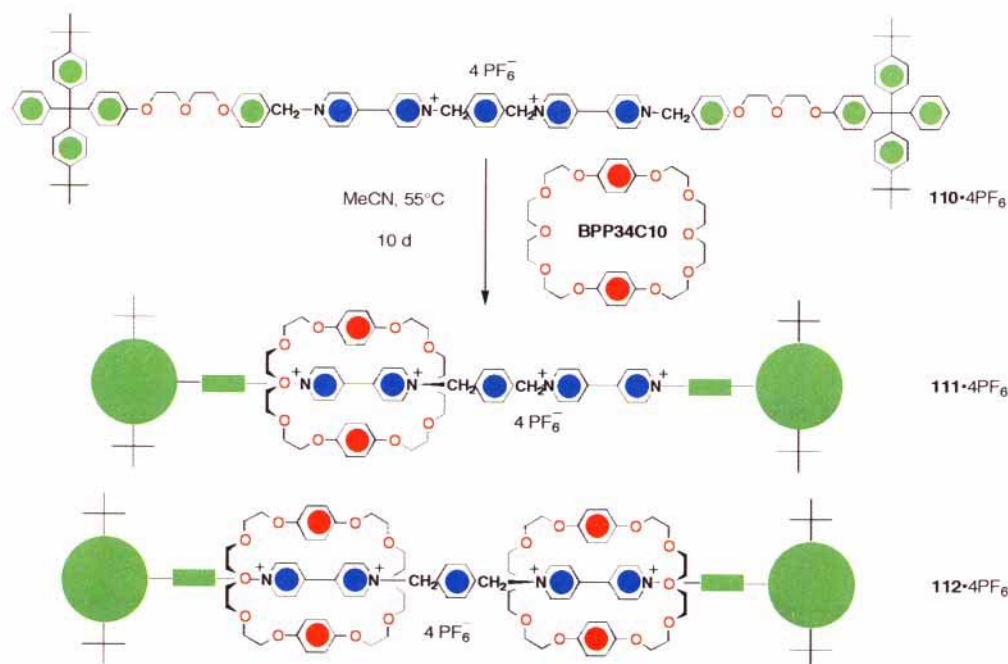


Abb. 85. Synthesen von [2]- und [3]Rotaxanen nach der Schlüpfmethode.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **112**·4PF<sub>6</sub> zeigt dagegen, daß die **BPP34C10**-Ringe statisch und, wie erwartet, an den beiden Paraquat-Einheiten lokalisiert sind. Die Methode des Schlüpfens ist somit – neben dem Auffädelungs- und dem Klammervorgehen – eine dritte Möglichkeit zur Synthese von Rotaxanen. Sie beruht auf zwei fundamentalen Prinzipien der supramolekularen Chemie: auf der Größen-Komplementarität (zwischen Makrocyclen und Stoppern) und auf gegenseitigen, nicht-kovalenten Wechselwirkungen (zur thermodynamischen Stabilisierung). Die Schlüpfmethode läßt sich auf die Konstruktion von verzweigten [n]Rotaxanen ausdehnen<sup>[288, 289]</sup> (Abb. 86), deren Synthesen als erste Schritte auf dem Weg zu dendritischen Rotaxanen und Polyrotaxanen<sup>[289]</sup> aufgefaßt werden können.

Um eine Fehlerkorrektur während des Selbstorganisationsprozesses zu ermöglichen, müssen die einzelnen Reaktionsschritte nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht verlaufen, d.h. das Endprodukt ist das thermodynamisch stabilste. In schrittweise aufgebauten Systemen können auch andere Auswahlmethoden angewendet werden. Ein Beispiel dafür ist die kinetische Selektion.

tion<sup>[290]</sup> bei der Konstruktion eines [2]Catenans. Wenn Konkurrenzreaktionen auftreten können (Abb. 87), spiegelt die Produktverteilung nicht die relative Stärke der Bindung ( $K$ ,  $K'$ ) z. B. zwischen dem jeweiligen Kronenether und dem 4,4'-Bipyridinium-Ion wider, sondern die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten ( $k_2$ ,  $k_3$ ), mit denen die letzte Bindung zum Catenan geknüpft wird. Anders ausgedrückt, das Hauptprodukt wird bei der Selbstorganisation kinetisch nach dem Curtin-Hammett-Prinzip<sup>[291]</sup> und nicht thermodynamisch selektiert.

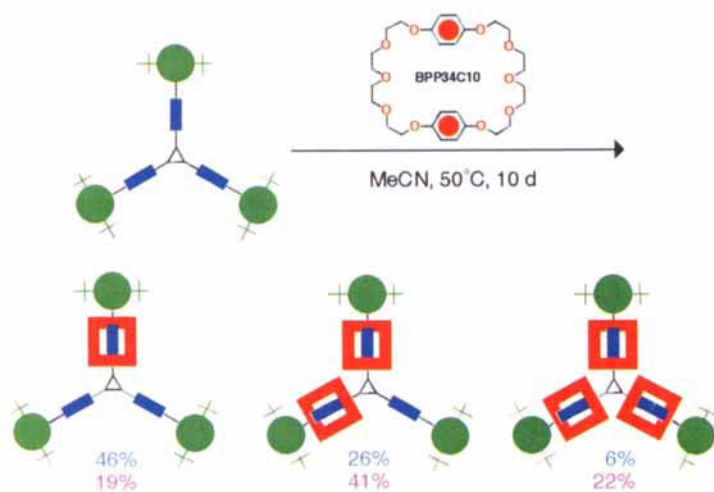


Abb. 86. Auf dem Weg zu dendritischen Polyrötaxanen. Die Synthesen der verzweigten [2]-, [3]- und [4]Rötaxane nach der Schlüpfmethode. Hellblau angegebene Ausbeuten beziehen sich auf die Reaktion mit 2 Mol-Äquiv., rosa angegebene auf die mit 15 Mol-Äquiv. **BPP34C10**. In der schematischen Darstellung wurden die Formalladungen der blau wiedergegebenen 4,4'-Bipyridinium-Ionen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

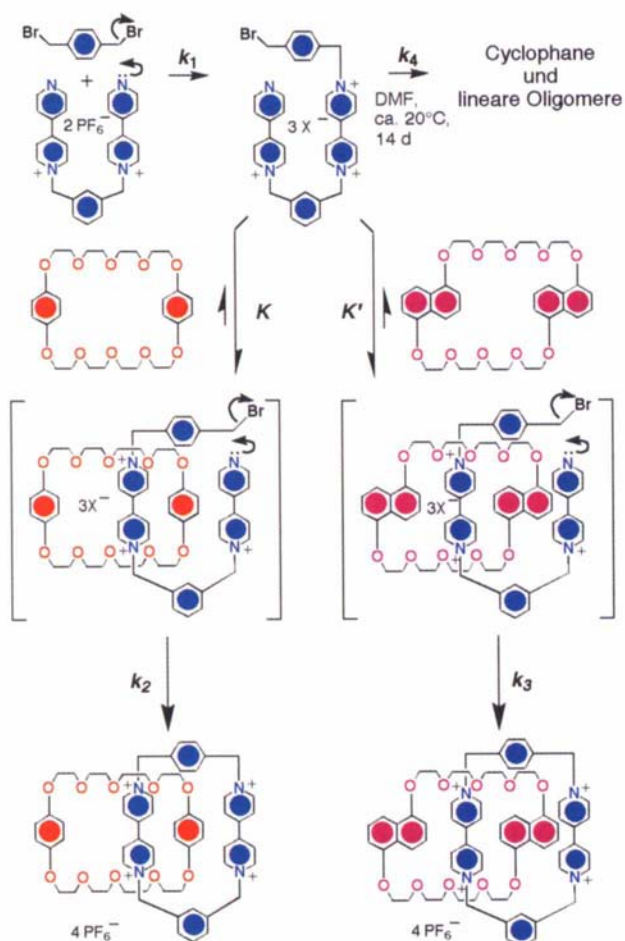


Abb. 87. Die kinetische Selektion bei der Selbstorganisation von [2]Catenanen. (Die Produkte fallen nach Ionenaustausch mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{PF}_6^-$ -Salze an.)

Vor kurzem ist es gelungen<sup>[292]</sup>,  $\pi$ -elektronenarme und  $\pi$ -elektronenreiche Bindungsstellen in einem Molekül zu kombinieren und das selbstkomplementäre Cyclophan **113**·4 $\text{PF}_6^-$  (Abb. 88) herzustellen. Dessen Kristallstrukturanalyse zeigt einen bemerkenswerten Ordnungsgrad. Das Cyclophan an sich ist nahezu quadratisch und bildet im Kristall Schichten, in denen die benachbarten Cyclophane um  $90^\circ$  relativ zu ihren Nachbarn gedreht sind. Diese Anordnung führt im Festkörper zu einem zweidimensionalen  $\pi$ -Acceptor- $\pi$ -Donor-Mosaik (Abb. 88). Trotz der Tatsache, daß benachbarte Cyclophan-Schichten durch Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt sind, sind die nahezu quadratischen Cyclophan-Moleküle (Kantenlänge ca. 1 nm) ekliptisch angeordnet und bilden in der dritten Dimension kontinuierliche Kanäle. Selbst wenn in das Cyclophan Ferrocen eingelagert wird<sup>[293]</sup>, behält das Addukt im Kristall die Strukturmerkmale des unkoordinierten Makrocyclus bei. Die in diesem selbstkomplementären Cyclophan enthaltene Information erleichtert also die effiziente Selbstorganisation einer regelmäßigen, dreidimensionalen, supramolekularen Anordnung im Festkörper.

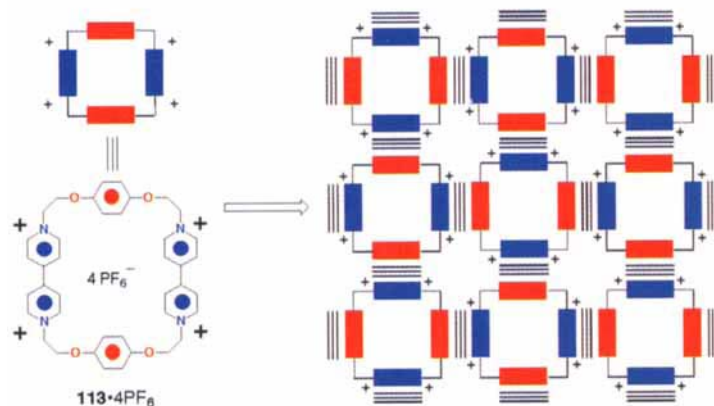


Abb. 88. Schematische Darstellung der Struktur von **113**·4 $\text{PF}_6^-$  im Kristall. Dieses selbstkomplementäre Cyclophan bildet im Festkörper ein Mosaik.

Selbstorganisierende Systeme aus neutralen  $\pi$ -Donoren und positiv geladenen  $\pi$ -Acceptoren sind besonders leicht zu entwickeln und zu synthetisieren<sup>[294]</sup>. Sie führen zu molekularen und supramolekularen Aggregaten, die wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften hinsichtlich Form (z. B. sind die Aggregate je nach Gegenion in vielen gängigen Lösungsmitteln gut löslich) und Funktion (z. B. kann ihr mechanisches Verhalten über Veränderungen der Redox Eigenschaften kontrolliert werden) attraktiv sind.

## 5. Die Lehren aus Selbstorganisationsprozessen

Durch Selbstorganisation können außerordentlich viele unterschiedliche Strukturtypen sehr leicht hergestellt werden. Der Grund hierfür besteht in den Vorteilen, die Selbstorganisationsprozesse aufweisen:

- Bei der Selbstorganisation werden sowohl kovalente als auch *nichtkovalente* Bindungen genutzt. Die durch nichtkovalente Wechselwirkungen gesteuerte Selbstorganisation kann dazu verwendet werden, zunächst eine Primärstruktur zu bilden, die dann durch Knüpfung von kovalenten Bindungen eingefroren und stabilisiert werden kann.
- Die Selbstorganisation verläuft häufig *gleichgewichtskontrolliert*. Die entstehende Struktur kann sich daher während des Aufbauprozesses reorganisieren, um so komplementäre Oberflächenkontakte zu maximieren. Die letztlich gebildete Struktur ist für eine bestimmte Zahl von Atomen mit gegebener Konnektivität die thermodynamisch stabilste.
- Die Selbstorganisation ist meist ein *kooperativer* Prozeß.
- Die Selbstorganisation ist *effizient*. Die Bildung einer großen Struktur benötigt nur eine geringe Zahl verschiedener Substrukturtypen. Der Aufbauprozeß selbst ist *fehlertolerant*. Zum Defekt führende Strukturmerkmale eines Bausteins werden zurückgewiesen.
- Die Synthesen sind *konvergent*. Dadurch ist der präparative Arbeitsaufwand vergleichsweise gering.

Die Methode der Selbstorganisation als synthetisches Werkzeug hat dem Chemiker also viel zu bieten<sup>[295]</sup>. In diesem Aufsatz wurden Beispiele für die Selbstorganisation chemischer Systeme durch drei Grundtypen von Wechselwirkungen behandelt: Wechselwirkungen vom ersten Typ sind unspezifisch und sind z. B. bei Cyclodextrinen wirksam. Von Vorteil ist hierbei, daß man im wesentlichen auf vorgefertigte Verbindungen zurückgreifen kann. Doch der Informationsgehalt dieser Systeme beruht auf hydrophoben Effekten und ist daher weitgehend unspezifisch. Wechselwirkungen vom zweiten Typ, wie Wasserstoffbrückenbindungen und Metall-Ligand-Wechselwirkungen, sind spezifisch und sind stark gerichtet. Sie haben als Folge der beteiligten, sehr spezifischen Wechselwirkungsgeometrien einen hohen Informationsgehalt. Die Nutzung solcher Wechselwirkungen zur Konstruktion von großen Strukturen erfordert allerdings einen hohen Aufwand beim Design der komplementären Bausteine, damit die Wasserstoffbindungsstellen exakt aufeinander abgestimmt sind oder damit eine zufriedenstellende Metall-Ligand-Geometrie erreicht werden kann.  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkungen nehmen ein Mittelstellung zwischen diesen beiden Grundtypen ein. Sie sind recht spezifisch, haben daher einen zufriedenstellenden Informationsgehalt und sind in gewissem Maße gerichtet, benötigen aber kein anspruchsvolles Design, um in selbstorganisierenden Systemen mit Vorteil verwendet werden zu können.

Um das Ziel einer molekularen Elektronik zu erreichen, ist die Entwicklung von effizienten Syntheserouten zur Konstruktion von Architekturen im Nanometermaßstab von größter Bedeutung. Dazu muß die Kunst der chemischen Synthese grundlegend verändert werden. Herkömmliche chemische Synthesen benötigen häufig Schutzgruppen, elaborierte Reagentien und Katalysatoren, um Gruppen mit relativ kleiner Molekülmasse schrittweise und kontrolliert einzuführen. Es ist kaum vorherzusehen, wie mit dieser Vorgehensweise der Aufbau von mesomolekularen Systemen gelingen kann. Biologische Systeme zeigen deutlich die Vorteile, die eine neue Konzeption der Synthesestrategie – weg von den traditionell verwendeten Methoden zum Aufbau von niedermolekularen Verbindungen, hin zur Konstruktion durch Selbstorganisation – bietet. Natürliche Prozesse

wie die Umwandlung von Licht- in chemische Energie, die, wie es scheint, nur schwer im Labor nachzuahmen sind, verlaufen über komplexe Systeme, die auffallend leicht durch Selbstorganisation konstruiert werden. Die in diesem Aufsatz beschriebenen Forschungsbeiträge belegen, daß der Chemiker damit begonnen hat, durch geschickte Wahl nichtkovalent miteinander wechselwirkender Systeme, einige der in der Natur vorherrschenden Synthesestrategien zu imitieren. „Intelligente Substrate“, die mit der gesamten zur molekularen Erkennung innerhalb eines supramolekularen Systems notwendigen, stereoelektronischen Information vorprogrammiert sind, werden zum Aufbau von mesomolekularen Überstrukturen, wie den Pseudorotaxanen und den Doppelhelices, oder organisierten molekularen Assoziaten, wie den Catenanen und Rotaxanen, verwendet. Das zeigt, daß die Selbstorganisation eine fruchtbare Synthesestrategie zum Aufbau von Strukturen im Nanometerbereich ist. Ebenso wird deutlich, daß es einfache und effiziente Methoden zur Konstruktion von komplexen nichtnatürlichen Produkten gibt, ohne daß es einer Steuerung durch zugesetzte Reagentien oder Katalysatoren bedarf. Zum jetzigen Zeitpunkt sind die Funktionen vollsynthetischer mesomolekularer Strukturen, die durch Selbstorganisation hervorgegangen sind, noch nebensächlich. Die Weiterentwicklung der Selbstorganisation als eine tragfähige Synthesestrategie für die effiziente Konstruktion von Strukturen im Nanometerbereich und die Etablierung der dieser Methode zugrunde liegenden Prinzipien sind derzeit wichtiger. In jedem Fall erfordert das „engineering-up“ zum Aufbau von molekularen elektronischen Funktionseinheiten nicht nur deren Konstruktion, sondern auch den Aufbau einer entsprechenden Infrastruktur aus Gerüsten, die die Funktionseinheiten tragen, und Elementen, die sie mit der Außenwelt verbinden. Die Selbstorganisation ist eine Synthesemethode, durch die viele dieser Dinge bereitgestellt werden können. Es erscheint ironisch, daß Chemiker zur Synthese von *Naturstoffen* vollständig *nicht-natürliche* Methoden entwickelt haben, daß jedoch die für molekulare elektronische Funktionseinheiten notwendigen *nicht-natürlichen* Produkte durch Prinzipien wie Selbstorganisation, Selbstsynthese und Selbstreplikation aufgebaut werden, die in ihrem Ursprung *natürlich* sind.

## 6. Reflexionen

Was kann die Selbstorganisation Chemikern im besonderen und Wissenschaftlern im allgemeinen bieten? Mögen die folgenden Zeilen<sup>[296]</sup> den Leser dazu ermutigen, ein paar Minuten über diese Frage nachzudenken, um dann zu dem Ergebnis zu gelangen, daß eine ganze Menge geboten wird!

Chemistry can be likened to „language“. The atoms are the „letters“. The molecules are the „words“. Assemblies of molecules make up the „sentences“. The sets of assembled molecules or supermolecules are the „paragraphs“. The ways in which the molecular assemblies and supramolecular arrays contain and express information are the „chapters“. The manner in which this information is conveyed at both a molecular level is the „book“. Ultimately, chemistry has to tell a „story“. The life sciences are composed of really wonderful chemical „stories“. They have been written by nature using „ancient languages“.



Chemists are just starting to write their own „stories“. They know how to produce the „words“. Now, they are learning how to write the „sentences“. The „grammar“ they will use will be dictated by the nature of the non-covalent bond. The „modern languages“ are about to evolve. Materials science and the life sciences will be the beneficiaries. As a discipline, chemistry will be enriched.

*Es ist immer eine Freude, den vielen Personen und Mitarbeitern zu danken. Im besonderen möchten wir uns bei der University of Birmingham bedanken, die uns zeitgemäß ausgestattet und so eine wissenschaftlich stimulierende Umgebung geschaffen hat. Wir sind vielen Förderorganisationen zu Dank verpflichtet, darunter den britischen Research Councils, den European Government Agencies, der Europäischen Union, Stiftungen und Industrieunternehmen, die uns finanziell unterstützt haben. Keines der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Ergebnisse hätte ohne die Beiträge der vielen, talentierten Doktoranden und Postdoktoranden erreicht werden können, deren Namen sich in den angegebenen Literaturzitierten finden. Entscheidend für wissenschaftliche Entdeckungen ist Zusammenarbeit. Wir hatten das Glück, im Laufe der Jahre mit vielen Kollegen zusammenarbeiten zu dürfen, und möchten an dieser Stelle besonders den Professoren Vincenzo Balzani (Bologna), Angel Kaifer (Miami, FL), Helmut Ringsdorf (Mainz) und David Williams (London) für ihre Zusammenarbeit danken. Schließlich sei Professor François Diederich für die kritische Durchsicht des Manuskripts gedankt.*

Eingegangen am 30. August 1995 [A 134]  
Übersetzt von Dr. Rüdiger Faust, Heidelberg

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23(2), 22; *Sat. Rev.* **1960**, 43 (2. April), 45.
- [2] A. S. Moffat, *MOSAIC* **1990**, 21, 30.
- [3] K. E. Drexler, *Engines of Creation*, Fourth Estate, London, **1990**; *Nanosystems: Molecular Machinery Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, **1992**; *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1994**, 23, 377.
- [4] *Equinox—Little by Little*, Channel 4 Television Publications, London, **1989**; E. Regis, *Nano! Remaking the World Atom by Atom*, Brown/Bantam, **1995**.
- [5] C. H. Bennett, *Int. J. Theor. Phys.* **1982**, 21, 905.
- [6] R. P. Feynman, *Found. Phys.* **1986**, 16, 507.
- [7] M. J. Little, J. Grinberg, *Byte* **1988**, 13(12), 311.
- [8] A. L. Robinson, *Science* **1984**, 223, 267.
- [9] M. A. Clarkson, *Byte* **1989**, 14(5), 268.
- [10] F. L. Carter, *NRL Memo. Rep.* **1979**, 3960, 121.
- [11] J. R. Barker, *Hybrid Circuits* **1987**, 14(9), 19.
- [12] D. Haarer, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 1544; *Adv. Mater.* **1989**, 1, 362.
- [13] R. C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82, 1874.
- [14] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 378, 495, 601.
- [15] H. Kuhn in *Molecular Electronics* (Hrsg.: F. T. Hong), Plenum, New York, **1989**, S. 5.
- [16] F. L. Carter, *Physica D (Amsterdam)* **1984**, 10, 175.
- [17] H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 500.
- [18] M. Eigen, P. Schuster, *The Hypercycle*, Springer, Berlin, **1979**.
- [19] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; „Host-Guest Interactions: From Chemistry to Biology“: J. F. Stoddart, *Ciba Found. Symp.* **1991**, 158, 5; D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229.
- [20] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [21] A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 565.
- [22] Eine Sammlung von Veröffentlichungen zum Thema „Assembly Mechanisms“: *J. Supramol. Struct.* **1974**, 2, 81.
- [23] Eine Sammlung von Veröffentlichungen zum Thema „Macromolecular Assembly Analysed by Converging Structural Techniques“: *Biophys. J.* **1986**, 49(1), 1.
- [24] *Self-Assembling Architecture* (Hrsg.: J. E. Varner), Alan R. Liss, New York, **1988**.
- [25] L. Stryer, *Biochemistry*, 3. Aufl., W. H. Freeman, New York, **1988**, S. 852.
- [26] H. Fraenkel-Conrat, R. C. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1955**, 41, 690.
- [27] M. A. Lauffer, *Entropy-Driven Processes*, Springer, New York, **1975**.
- [28] G. Lebeurier, A. Nicholaieff, K. E. Richards, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 75, 150.
- [29] E. J. Corey, X. M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis* Wiley, New York, **1989**; E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 455.
- [30] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [31] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry, Part III*, W. H. Freeman, San Francisco, **1980**, S. 1215.
- [32] D. Pörschke, M. Eigen, *J. Mol. Biol.* **1971**, 62, 361.
- [33] D. Pörschke, in *Chemical Relaxation in Molecular Biology* (Hrsg.: I. Pecht, R. Rigler), Springer, Berlin, **1977**, S. 191.
- [34] M. E. Craig, D. M. Crothers, P. Doty, *J. Mol. Biol.* **1971**, 62, 383.
- [35] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**, S. 116.
- [36] C. B. Anfinsen, *Science* **1973**, 181, 223.
- [37] C. J. Epstein, R. F. Goldberger, C. B. Anfinsen, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1963**, 28, 439.
- [38] C. B. Anfinsen, *Harvey Lect.* **1967**, 61, 95.
- [39] A. Herskko, M. Fry, *Annu. Rev. Biochem.* **1975**, 44, 775.
- [40] M. Kirschner, T. Mitchison, *Cell* **1986**, 45, 329.
- [41] S. Altman, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 749.
- [42] T. R. Cech, *Sci. Am.* **1986**, 255(5), 76; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 759.
- [43] T. R. Cech, B. L. Bass, *Annu. Rev. Biochem.* **1986**, 55, 599; T. R. Cech, *Science* **1987**, 236, 1532.
- [44] J. M. Buzayan, W. L. Gerlach, G. Bruening, *Nature* **1986**, 323, 349.
- [45] L. M. Epstein, J. G. Gall, *Cell* **1987**, 48, 535.
- [46] J. D. Watson, N. H. Hopkins, J. W. Roberts, J. A. Streitz, A. L. Weiner, *Molecular Biology of the Gene*, 4. Aufl., Benjamin-Cummings, **1987**, S. 1107.
- [47] R. L. Thompson, N. S. Goel, *BioSystems* **1985**, 18, 23.
- [48] M. Nomura, *Science* **1973**, 179, 864.
- [49] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 145. Siehe auch Lit. [30], S. 99.
- [50] A. E. Eschenmoser, C. E. Wintner, *Science* **1977**, 196, 1410. Siehe auch Lit. [30], S. 99.
- [51] R. W. Armstrong, J.-M. Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, W. H. Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, Y. Kishi, M. J. Martinelli, W. W. McWhorter, M. Mizuno, M. Nakata, A. E. Stutz, F. X. Talamas, M. Taniguchi, J. A. Tino, K. Ueda, J. Uenishi, J. B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7525. Siehe auch Lit. [30], S. 711.
- [52] Zur Totalsynthese des Palytoxins benötigte man fast zehn Jahre und mehr als einhundert Mitarbeiter. Dieser Aufwand war notwendig, um eine Verbindung mit einer Molekülmasse von 2680 Da und Abmessungen, die unter dem derzeit als Nanometer-Maßstab bezeichneten Bereich von 10–100 nm liegt, herzustellen. Es ist offensichtlich, daß die Anwendung dieser Synthesestrategie auf Verbindungen mit einer Molekülmasse von ca. 10000 Da hinsichtlich Zeit- und Personalaufwand unbotmäßig ist.
- [53] H. Ringsdorf, B. Schlär, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113; T. Kunitake, *ibid.* **1992**, 104, 692 bzw. **1992**, 31, 709; J. H. Fuhrhop, *Membranes and Molecular Assemblies: The Synergetic Approach*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [54] G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1209.
- [55] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; *Science* **1993**, 260, 1762; *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [56] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1320.
- [57] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445; R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375.
- [58] G. W. Gokel, J. C. Medina, C. Li, *Synlett* **1991**, 677.
- [59] Starburst-Dendrimere sind eine neue Klasse hochverzweigter, monodisperser Polymere mit unterschiedlichen dreidimensionalen Strukturen. Sie können divergent oder konvergent durch repetitive, nahezu quantitative Reaktionen aus multifunktionalen Bausteinen synthetisiert werden. Übersichtsartikel: D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138; H.-B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, 104, 1609 bzw. **1992**, 31, 1571; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Barker, *Aldrichimica Acta* **1992**, 25, 31; D. A. Tomalia, H. D. Hurst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193; D. A. Tomalia, *Aldrichimica Acta* **1993**, 26, 91; J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710; J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413. Beispiele für konvergente Dendrimer-Synthesen: C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638; K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *ibid.* **1993**, 115, 9836; K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1994**, 104, 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 82. Auf die zunehmende Bedeutung von Multiplex- und kombinatorischen Synthesemethoden zur raschen Herstellung von Bibliotheken aus unterschiedlichen organischen Verbindungen sollte hingewiesen werden. Für einige Beispiele, Übersichten und

- Kommentare siehe: A. Plückthun, G. Liming, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 296; C. Y. Cho, E. J. Moran, S. Cherry, J. Stephans, S. P. A. Fodor, C. Adams, A. Sundaram, J. W. Jacobs, P. G. Schultz, *Science* **1993**, 261, 1303; B. A. Bunin, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10997; B. A. Bunin, M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 4708; C. X. Chen, L. A. Randall, R. B. Miller, A. D. Jones, M. J. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2661; J. Neilsen, *Chem. Ind.* **1994**, 902; A. Borchardt, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 373; J. A. Ellman, *Chemtracts* **1995**, 8, 1; M. C. Pirrung, *ibid.* **1995**, 8, 5; A. W. Czarnik, *ibid.* **1995**, 8, 13; L. A. Mitscher, *ibid.* **1995**, 8, 18; J. Rohr, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 881; J. J. Baldwin, J. J. Burbaum, I. Henderson, M. H. J. Ohlmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5588; T. Carell, E. A. Wintner, A. J. Sutherland, J. Rebek, Jr., Y. M. Dunayevsky, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 171.
- [60] D. A. Frankel, H. Lamparski, U. Liman, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9262.
- [61] K. R. Shull, K. I. Winey, E. L. Thomas, E. J. Kramer, *Macromolecules* **1991**, 24, 2748.
- [62] D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 649; *Adv. Mater.* **1989**, 1, 151.
- [63] P. S. Pershan, *Structure of Liquid Crystal Phases*, World Scientific, Singapore, **1988**; P. J. Collings, *Liquid Crystals—Nature's Delicate Phase of Matter*, Hilger, Bristol, **1990**.
- [64] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1327.
- [65] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley, New York, **1966**.
- [66] D. Möbius, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 19.
- [67] A. Ullman, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 573; A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 219.
- [68] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321; G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* **1990**, 6, 87; L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437; G. P. Lopez, M. W. Albers, S. L. Schreiber, R. Carroll, E. Peralta, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5877; N. L. Abbott, D. R. Rolison, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, 10, 2672; C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 526; P. E. Laibinis, C. D. Bain, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7663.
- [69] Beispiele für Strukturtypen, die an Luft-Festkörper-Grenzflächen aufgebaut werden können: A. K. Kakkar, S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, F. Kubota, D. S. Allan, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Langmuir* **1993**, 9, 388; J. Li, A. E. Kaifer, *ibid.* **1993**, 9, 591; O. Chailapakul, R. M. Crooks, *ibid.* **1993**, 9, 884; A. R. Bernardo, T. B. Lu, E. Córdova, L. T. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 529; M. T. Rojas, R. Königer, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 336; B. H. Huisman, E. U. T. Vanvelzen, F. C. J. M. Vanveggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3273; E. U. T. Vanvelzen, J. F. J. Engbersen, P. J. Delange, J. W. G. Mahy, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6853; B. H. Huisman, D. M. Rudekevich, F. C. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1996**, 118, 3523.
- [70] H. T. Tien, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 316.
- [71] M. Sugi, *Thin Solid Films* **1987**, 152, 305.
- [72] „Langmuir-Blodgett Films 3“: D. Möbius, *Thin Solid Films* **1988**, 159 und 160.
- [73] *Adv. Mater.* **1991**, 3(1) (Sonderheft).
- [74] F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1086.
- [75] M. Ahlers, W. Müller, A. Reichert, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1269.
- [76] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [77] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009.
- [78] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495; 7017; *Aldrichimica Acta* **1971**, 4, 1; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- [79] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, 8, 85; D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, 17, 279; J. F. Stoddart, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **1984**, 353; I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 63; D. N. Reinhoudt, *J. Coord. Chem.* **1988**, 18, 21; F. N. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 362; J. F. Stoddart, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **1989**, 353; I. O. Sutherland, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1989**, 7, 213; *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1547; H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1417; D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29.
- [80] J. F. Stoddart, *Nature* **1988**, 334, 10; C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; F. N. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**; B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, New York, **1993**; D. J. Cram, *Container Molecules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [81] W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, 82, 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344.
- [82] J. F. Stoddart, *Carbohydrate Res.* **1989**, 192, xii.
- [83] R. J. Bergeron, *Inclusion Comp.* **1984**, 3, 391.
- [84] M. L. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, New York, **1978**.
- [85] J. Szejtli, *Inclusion Comp.* **1984**, 3, 331.
- [86] N. Muller, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 23; W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1545.
- [87] F. Schardinger, *Z. Unters. Nahr. Genussm. Gebrauchsgegenstände* **1903**, 6, 865.
- [88] F. Cramer, *Chem. Ber.* **1951**, 84, 851; *Angew. Chem.* **1952**, 64, 136; *Chem. Ber.* **1953**, 86, 1576; *Einschlussverbindungen*, Springer, Berlin, **1954**; in *Cyclodextrins and their Industrial Uses* (Hrsg.: D. Duchêne), Editions de Santé, Paris, **1987**, S. 11.
- [89] D. W. Griffiths, M. L. Bender, *Adv. Catal.* **1973**, 23, 209.
- [90] I. Tabushi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 66.
- [91] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 170; *Science* **1982**, 218, 532; *Chem. Br.* **1983**, 19, 126; *Inclusion Comp.* **1984**, 3, 473; *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 146.
- [92] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 487; J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 515; in *Cation Binding by Macrocycles: Complexation of Cationic Species by Crown Ethers* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Marcel Dekker, New York, **1990**, S. 631.
- [93] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 846; G. Wenz, *ibid.* **1994**, 106, 851 bzw. **1994**, 33, 803.
- [94] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**. Siehe auch: „Topology in Molecular Chemistry“ (Hrsg.: J. P. Sauvage): *New J. Chem.* **1993**, 17, Nr. 10–11.
- [95] H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1303; *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3312; *New J. Chem.* **1993**, 17, 683. Für verwandte [2]Rotaxane siehe auch: K. Yamamori, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2283; *ibid.* **1984**, 57, 1596.
- [96] R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3136; *Supramol. Chem.* **1993**, 3, 29; D. H. Macartney, C. A. Waddling, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5912.
- [97] Die Bezeichnung „Rotaxan“ [94] leitet sich vom Lateinischen „rota“ für Rad und „axis“ für Achse ab. Durch das Präfix „pseudo“ wird angedeutet, daß das Rad von der Achse dissoziieren kann, ähnlich wie in einem konventionellen Komplex. Chemisch gesehen bedeutet das, daß die Komponenten eines Pseudorotaxans nur durch ihre gegenseitigen nichtkovalenten Wechselwirkungen zusammengehalten werden und nicht (zusätzlich) durch mechanische Barrieren.
- [98] T. V. S. Rao, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3614.
- [99] T. L. Buxton, J. A. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6033.
- [100] R. Isnin, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8188; *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 495.
- [101] Für einen Kommentar hierzu siehe: R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1992**, 70(15), 39.
- [102] G. Wenz, E. von der Bay, L. Schmidt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 783; G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, 17, 729.
- [103] Y. S. Lipatov, T. E. Lipatova, L. F. Kosyanchuk, *Adv. Polym. Sci.* **1989**, 88, 49; H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 11; H. W. Gibson, P. T. Engen, *New J. Chem.* **1993**, 17, 723; H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843.
- [104] A. Harada, M. Kamachi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1322; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, 356, 325; A. Harada, J. Li, T. Nakamitsu, M. Kamachi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7524; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3192.
- [105] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, 364, 516; *ibid.* **1994**, 370, 126. Über die Bildung von molekularen Nanoröhren aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -CDs, die über Diphenylhexatriene verknüpft sind, wurde ebenfalls berichtet: G. Li, L. B. McGown, *Science* **1994**, 264, 249.
- [106] G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197. Zu Seitenketten-Polyrotaxanen mit einer Tandemstruktur aus Cyclodextrinen und einer Polymethacrylat-Hauptkette siehe: M. Born, H. Ritter, *ibid.* **1995**, 107, 342 bzw. **1995**, 34, 309. Für ein Beispiel eines Cyclodextrin-enthaltenden Polyrotaxans, das eine blockierende Gruppe in jeder Struktureinheit der Polymerkette enthält, siehe: I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1811.
- [107] J. S. Manka, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2440; D. L. Dick, T. V. S. Rao, D. Sukumaran, D. S. Lawrence, *ibid.* **1992**, 114, 2664. Andere Arbeitsgruppen haben ähnliche Pseudorotaxane hergestellt: J. T. Rademacher, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3018; S. Matile, T. Hansen, A. Stocker, W.-D. Waggon, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1087.
- [108] Die Bezeichnung „Catenan“ [94] leitet sich vom Lateinischen „catena“ für Kette ab. Chemisch gesehen bestehen Catenane aus zwei oder mehreren Ma-

- crocylen, die miteinander mechanisch, aber nicht durch kovalente Bindungen verbunden sind. Das Präfix gibt an, wieviele Ringe ineinandergreifen.
- [109] Zu frühen Arbeiten auf dem Gebiet der Catenan-Synthese siehe: H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789, zit. Lit. Zu frühen Arbeiten über die Konfiguration und die Topographie von Catenanen siehe: S. J. Tauber, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **1963**, *67*, 591. Interessante historische Fußnoten hierzu finden sich in: D. M. Walba, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 618; N. van Gulick, *ibid.* **1993**, *17*, 619.
- [110] Übersichten und Diskussionen über topologisch interessante Moleküle finden sich in D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Front.* **1991**, *2*, 195; C. Weber, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 627; D. M. Walba, T. C. Homan, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *ibid.* **1993**, *17*, 661; D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 146; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [111] Interessanterweise treten catenierte Strukturen relativ häufig in der DNA auf: B. Hudson, J. Vinograd, *Nature* **1967**, *216*, 647; M. I. Baldi, P. Benedetti, E. Maccoccia, G. P. Tocchini-Valentini, *Cell* **1980**, *20*, 461; S. A. Wasserman, N. R. Cozzarelli, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 1079. E. Shekhtman, S. A. Wasserman, N. R. Cozzarelli, M. J. Solomon, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 757.
- [112] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* **1958**, *613*, 185.
- [113] D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 854.
- [114] Die beiden isomeren [3]Catenane **24a** und **24b** können leicht durch HPLC getrennt werden: D. Armspach, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Godi, C. P. Moore, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, T. J. Wear, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 27.
- [115] Allgemeine Einleitung: S. Bratoz, *Adv. Quantum Chem.* **1967**, *3*, 209.
- [116] M. D. Joeston, *J. Chem. Educ.* **1982**, *79*, 362.
- [117] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320.
- [118] Die schwache Streuung von Röntgenstrahlen durch Wasserstoffatome führt bei der Bestimmung der N-H- und O-H-Abstände zu großen Fehlern (0.05–0.1 Å). Zwar können diese Abstände durch Neutronendiffraktion eine Größenordnung genauer bestimmt werden, doch wird die routinemäßige Anwendung dieses Verfahrens durch die hohen Kosten verhindert. Bei röntgenographischen Methoden wird ein Normalisierungsverfahren verwendet, durch das die Abstände zwischen Donor und Wasserstoffatom auf einen Standardwert festgelegt werden.
- [119] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 133.
- [120] G. A. Jeffrey, L. Lewis, *Carbohydr. Res.* **1978**, *60*, 179.
- [121] B. Pedersen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 289; R. Taylor, O. Kennard, W. Verischel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 244; G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**; J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555.
- [122] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120. Für einen allgemeinen Überblick siehe: G. R. Desiraju, *Crystal Engineering – The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *23*, 397; M. Mascal, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 31; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1159; M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *24*, 283; J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N. L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555; G. A. Desiraju, *ibid.* **1995**, *107*, 2541 bzw. **1995**, *34*, 2311; A. D. Burrows, C. W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *25*, 329; S. Vallyaveetil, V. Enkelmann, G. Mössner, K. Mullen, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 165; V. R. Thalladi, R. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1996**, 401.
- [123] Eines der frühesten Beispiele für das Kristall-Engineering von zwei Komponenten, die sich gegenseitig durch komplementäre Wasserstoffbrückenbindungsacceptoren und -donoren erkennen, findet sich in Arbeiten aus den 70er und 80er Jahren auf dem Gebiet der Koordination von Ammin- und Aqua-Übergangsmetallkomplexen durch [18]Krone-6 und dessen Derivaten. Eine Diskussion der Kristallstrukturanalysen von  $[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}))(\text{[18]krone-6})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_{2n}$  und  $[(\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{[18]krone-6})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_{2n}$ , die wasserstoffverbrückte Kettencopolymere bilden, in denen der Übergangsmetallkomplex und der Kronenether sich alternierend zu röhrenförmigen Anordnungen zusammenlagern, findet sich in H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 847, 849; H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 607. Die Röntgenstrukturanalyse von  $[(\text{PhCOCH}_2\text{SMe}_2(\text{[18]krone-6}))^+](\text{PF}_6^-)_n$ , ist ein seltenes Beispiel für wasserstoffverbrückte Röhren, in denen der Übergangsmetallkomplex in einem polymeren 1:1-Addukt gegen ein organisches Kation ausgetauscht wurde: B. L. Allwood, J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 977. Weitere Beispiele, besonders solche für wasserstoffverbrückte Copolymere aus Aquakomplexen und [18]Krone-6, finden sich in Lit. [92].
- [124] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601.
- [125] M. C. Etter, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8415.
- [126] M. C. Etter, S. M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2586.
- [127] M. C. Etter, D. A. Admond, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 589.
- [128] J. Scheinbein, E. Schempp, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 607.
- [129] M. Gallant, M. T. P. Viet, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 721.
- [130] M. Gallant, M. T. P. Viet, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2284.
- [131] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696. Für frühere Beispiele diamantartiger Gitter siehe: O. Ermer, A. Eling *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 829; O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747; X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *ibid.* **1994**, *116*, 12119. Ein anderer Typ von molekularer Tektonik: F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. Decian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1401; M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. Decian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1405.
- [132] Ein Beispiel für ein diamantartiges Gitter, das durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 1,2-Diaminoethan und einer Organomanganverbindung aufgebaut wird: S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8719; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1078.
- [133] F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9265; S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 119.
- [134] S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283.
- [135] J. Yang, E. Fan, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5314.
- [136] J. Yang, J. L. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3665; E. Fan, C. Vicent, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1113.
- [137] E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1251. Für eine andere Klasse von molekularen Röhren siehe: M. Kotera, J. M. Lehn, J. P. Vigneron, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1953.
- [138] J. M. Lehn, M. Mascal, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1992**, 461. Barbitursäurederivate wurden auch zum Aufbau von H-verbrückten Netzen an Luft-Wasser Grenzflächen herangezogen: R. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius, W. Paulus, H. Ringsdorf, G. Wildburg, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1033. Auch Doppelschichtmembranen können durch Selbstorganisation eines Netzes aus komplementären H-Brücken aufgebaut werden: N. Kimizuka, T. Kawasaki, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4387; N. Kimizuka, T. Kawasaki, K. Hirata, T. Kunitake, *ibid.* **1995**, *117*, 6360. Beispiel für ein molekulares Band, das durch Ionenpaare verstärkt wird: M. Mascal, P. S. Fallon, A. S. Batsanov, B. R. Heywood, S. Champ, M. Colclough, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 805. Siehe auch: T. Kawamoto, B. S. Hammes, B. Haggerty, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 285. Zur Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Organisation von Metallchelaten siehe: C. W. Chan, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 81; A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, 97.
- [139] C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6409.
- [140] C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 712.
- [141] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1992**, *114*, 5473.
- [142] J. A. Zerkowski, J. C. Macdonald, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2382; J. A. Zerkowski, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, *116*, 4298; J. A. Zerkowski, J. C. Macdonald, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1250; J. C. Macdonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383.
- [143] Für eine vollständige Diskussion dieser und anderer Systeme siehe: C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 905; C. T. Seto, J. P. Mathias, G. M. Whitesides, *ibid.* **1993**, *115*, 1321; C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1993**, *115*, 1330; J. P. Mathias, C. T. Seto, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, *116*, 1725; J. P. Mathias, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, *116*, 4326; E. E. Simanek, M. Mammen, D. M. Gordon, D. Chin, J. P. Mathias, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 607; D. N. Chin, D. M. Gordon, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12033; G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37; X. Li, D. N. Chin, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1779; X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *ibid.* **1996**, *61*, 2204.
- [144] N. M. Stainton, K. D. M. Harris, R. A. Howie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1781. Für weitere Festkörperstrukturen, an denen Netze aus H-Brücken beteiligt sind, siehe: S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 706; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 952; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 433; S. D. Christie, S. Subramanian, L. K. Thompson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**,



- 2563; M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3117.
- [145] J. P. Mathias, E. E. Simanek, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1766.
- [146] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699.
- [147] N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr., *Science* **1994**, *263*, 1267; N. Branda, R. M. Grotzfeld, C. Valdes, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85; R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *Science* **1995**, *270*, 1485; C. Valdes, U. P. Spitz, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1885; C. Valdes, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12733; K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 12403.
- [148] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254; T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 163; W. S. Yang, S. G. Chen, X. D. Chai, Y. W. Cao, R. Lu, W. P. Chai, Y. S. Jiang, T. J. Li, J. M. Lehn, *Synth. Metals* **1995**, *71*, 2107.
- [149] Weitere Beispiele für selbstorganisierte Flüssigkristalle: S. Bonazzi, M. M. De Morais, G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 248; A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 641; C. C. Ling, R. Darcy, W. Risse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 438; G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, D. Abramic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 447; F. Ciuchi, G. Di Nicola, H. Franz, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. P. Bossi, G. P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7064; R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1637; V. Percec, D. Schlüter, J. C. Ronda, G. Johansson, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1464. Weitere Beispiele für interessante Strukturen, an denen H-Brücken beteiligt sind: P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldbeck, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8408; A. Harriman, Y. Kubo, J. L. Sessler, *ibid.* **1992**, *114*, 388; S. Hanessian, A. Gomtyan, M. Simard, S. Roelens, *ibid.* **1994**, *116*, 4495; S. Hanessian, M. Simard, S. Roelens, *ibid.* **1995**, *117*, 7630; O. F. Schall, G. W. Gokel, *ibid.* **1994**, *116*, 6089; F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 585. Eine ausgezeichnete Übersicht über die Photochemie selbstorganisierter supramolekularer Systeme: V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10443.
- [150] N. Khazanovich, J. R. Granja, D. E. McRee, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6011; M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 93; M. R. Ghadiri, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 675. Beispiele für die Selbstorganisation von Ionenkanälen: G. G. Cross, T. M. Fyles, T. D. James, M. Zojaji, *Synlett* **1993**, 449; T. M. Fyles, T. D. James, A. Pryhatka, M. Zojaji, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7456; T. M. Fyles, T. D. James, K. C. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12315.
- [151] T. R. Kelly, C. Zhao, G. J. Bridger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3744.
- [152] T. R. Kelly, G. J. Bridger, C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8024.
- [153] Übersichtsartikel zur Replikation und Mutation von DNA: P. Strazewski, C. Tamm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 36.
- [154] G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 932.
- [155] G. von Kiedrowski, B. Wlotzka, J. Helbing, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1235; G. von Kiedrowski, B. Wlotzka, J. Helbing, M. Matzen, S. Jordan, *ibid.* **1991**, *103*, 456 bzw. **1991**, *30*, 423.
- [156] G. von Kiedrowski, *Bioorg. Chem. Front.* **1993**, *3*, 113; T. Achilles, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1198; D. Sievers, G. von Kiedrowski, *Nature* **1994**, *369*, 221.
- [157] W. S. Zielinski, L. E. Orgel, *Nature* **1987**, *327*, 346.
- [158] T. Wu, L. E. Orgel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 317.
- [159] J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245.
- [160] J. Rebek, Jr. in *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition* (Hrsg.: J. Atwood), Plenum, New York, **1990**, S. 1.
- [161] J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 399.
- [162] M. Famulok, J. S. Nowick, J. Rebek, Jr., *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 315.
- [163] T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1249.
- [164] J. S. Nowick, Q. Feng, T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8831.
- [165] Der fehlgeschlagene Versuch, ein selbstkomplementäres System zu entwickeln, das selbstreplizierend ist, wurde beschrieben: F. Persico, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 95. Für eine andere Verwendung dieses Bausteins siehe: E. Boucher, M. Simard, J. D. Wuest, *ibid.* **1995**, *60*, 1408.
- [166] V. Rotello, J.-I. Hong, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9422; J.-I. Hong, Q. Feng, V. Rotello, J. Rebek, Jr., *Science* **1992**, *255*, 848. Siehe auch I. Amato, *Science* **1992**, *255*, 800; E. A. Wintner, M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 198; M. M. Conn, E. A. Wintner, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1577; R. J. Pieters, I. Huc, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1994**, *106*, 1667 bzw. **1994**, *33*, 1579; E. A. Wintner, M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8877; R. J. Pieters, I. Huc, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 485.
- [167] Die Schwierigkeiten, selbstreplizierendes Verhalten in komplexen Systemen zu demonstrieren, zeigen sich darin, daß die Behauptung, **50** bilde sich durch den im Text beschriebenen Mechanismus, seit ihrer Veröffentlichung vor fünf Jahren in Frage gestellt, verteidigt und erneut in Frage gestellt wurde. Für Argumente und Gegenargumente siehe: F. M. Menger, A. V. Eliseev, N. A. Khanjin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3613; M. M. Conn, E. A. Wintner, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1994**, *116*, 1577; F. M. Menger, A. V. Eliseev, N. A. Khanjin, M. J. Sherrod, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2870; E. A. Wintner, B. Tsao, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1995**, *60*, 7997.
- [168] T. K. Park, Q. Feng, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4529.
- [169] A. Terfort, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 654.
- [170] Die Destabilisierung des [53-53]-Duplex ist auf die geringe Stärke der Salzbrücke zurückzuführen; ansonsten wäre der Duplex aus entropischen Gründen günstiger als der ternäre Komplex.
- [171] C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749.
- [172] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1990**, *112*, 5525; C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.* **1993**, *250*, 1025; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584; *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101; M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665.
- [173] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303. H-Brücken zu den polaren Amidgruppen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen wurden zur Konstruktion eines „molekularen Reißverschlusses“ verwendet: A. P. Bisson, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. P. Waltho, *ibid.* **1994**, *116*, 10292.
- [174] Die Catenanbildung durch Templat-Wechselwirkung zwischen Bisamiden und 1,5-Dicarbonylverbindungen scheint weit verbreitet zu sein: C. A. Hunter, D. H. Purvis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 792; F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *ibid.* **1992**, *104*, 1628 bzw. **1992**, *31*, 1619; S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *106*, 1818 bzw. **1994**, *33*, 1767; F. J. Carver, C. A. Hunter, R. J. Shannon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1277; S. Ottens-Hildebrandt, M. Nieger, K. Rissanen, J. Rouvinen, S. Meier, G. Harder, F. Vögtle, *ibid.* **1995**, 777; H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, *ibid.* **1995**, 809; A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209; A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhad, J. P. Smart, M. D. Deegan, *ibid.* **1995**, *107*, 1327 bzw. **1995**, *34*, 1212; D. A. Leigh, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin, *ibid.* **1996**, *108*, 326 bzw. **1996**, *35*, 306. Es wurden auch Catenane mit Sulfonamidgruppen synthetisiert: S. Ottens-Hildebrandt, T. Schmidt, J. Haren, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 1855. Zur Templat-gesteuerten Synthese von Rotaxanen auf Amid-Basis siehe: F. Vögtle, M. Handel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *ibid.* **1995**, 739.
- [175] L. R. Hanton, C. A. Hunter, D. H. Purvis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1134.
- [176] J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8317; J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, W. E. Hull, A. Atkinson, I. S. Kerr, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 540.
- [177] P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865; P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, *107*, 2001 bzw. **1995**, *34*, 1869; P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 193; P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, *2*, 213; P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, im Druck.
- [178] A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289.
- [179] Für eine Einführung zu Metall-Ligand-Komplexen siehe: F. A. Cotton, G. A. Wilkinson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, **1988**, Kap. 2.
- [180] A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Braunschweig, **1905**; Übersetzung der 2. Aufl.: A. Werner, *New Ideas in Chemistry*, E. P. Hedley, London, **1911**.
- [181] W. H. Brock, K. A. Jensen, C. Jørgensen, G. B. Kaufman, *Polyhedron* **1983**, *2*, 1.
- [182] G. A. Melson, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York, **1979**.
- [183] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [184] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4409.
- [185] N. F. Curtis, D. A. House, *Chem. Ind.* **1961**, 1708.
- [186] N. F. Curtis, Y. M. Curtis, H. K. Powell, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1015.
- [187] Interessanterweise kann der metallfreie Makrocyclus durch ein Netz aus H-Brücken als Templat synthetisiert werden: R. W. Hay, G. A. Lawrance, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 591.
- [188] C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5773.
- [189] H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5780.

- [190] Das Zink-Ion kann zusätzlich zu den vier Stickstoffatomen des Porphyrins einen fünften, axialen Liganden binden.
- [191] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1714.
- [192] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1400.
- [193] L. G. Mackay, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 43; J. K. M. Sanders, H. L. Anderson, L. G. Mackay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2269.
- [194] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 907; H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1994**, 106, 445 bzw. **1994**, 33, 429; S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1995**, 107, 1196 bzw. **1995**, 34, 1096.
- [195] „Supramolecular Chemistry“: H. L. Anderson, R. P. Bonar-Law, L. G. Mackay, S. Nicholson, J. K. M. Sanders, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, 371, 359; S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 455; J. K. M. Sanders, H. L. Anderson, S. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2255, 2247.
- [196] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458; C. J. Walter, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 217. Eine Acyl-Transfer-Reaktion innerhalb der Cavität eines Porphyrin-Trimers wurde beschrieben: L. G. Mackay, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3141; *Tetrahedron* **1995**, 51, 513; J. K. M. Sanders, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2223.
- [197] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645.
- [198] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, 1031.
- [199] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5592; M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1574. Die Selbstorganisation von zehn Molekülen zu einem nanometergroßen organische Gastmolekül wurde beschrieben: M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469.
- [200] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4981; P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, *ibid.* **1995**, 117, 6273; P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *ibid.* **1996**, 118, 904; J. Lee, A. W. Schwabacher, *ibid.* **1994**, 116, 8382; C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2313; R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H. D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1995**, 107, 1085 bzw. **1995**, 34, 993; C. A. Hunter, *ibid.* **1995**, 107, 1181 bzw. **1995**, 34, 1079; X. L. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2567. Für ein oktaedrisches Koordinationspolymer mit großen quadratischen Kanälen siehe: S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1995**, 107, 2295 bzw. **1995**, 34, 2127. Ein weiteres Beispiel für ein mikroporöses metallorganisches Gerüst: O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703.
- [201] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151; M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *ibid.* **1995**, 117, 1649; M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *ibid.* **1995**, 117, 7287.
- [202] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, 367, 720. Eine Diskussion des ungewöhnlichen Mechanismus der [2]Catenanbildung über ein Möbiusband findet sich in: M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 899.
- [203] M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4175.
- [204] Übersichtsartikel über molekulare Helicität in chemischen Systemen siehe: E. C. Constable, *Nature* **1990**, 346, 314; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1450. Die Verwendung von Oligopyridinliganden zum Aufbau von molekularen Helices wurde umfassend beschrieben: E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013. Molekulare Helices können auch mit Wasserstoffbrückenbindungen als stabilisierenden nichtkovalenten Wechselwirkungen aufgebaut werden: S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 119. Die Selbstorganisation eines zweifach helicalen Komplexes mit Natrium-Ionen wurde beschrieben: T. W. Bell, H. Jousselin, *Nature* **1994**, 367, 441.
- [205] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565.
- [206] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095.
- [207] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838.
- [208] R. Kramer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5394.
- [209] U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **1990**, 346, 339; M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piguet, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 594. Für die Wechselwirkung von Helicaten mit DNA siehe: B. Schoentjes, J. M. Lehn, *ibid.* **1995**, 78, 1.
- [210] L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, 171, 346.
- [211] R. Kramer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703. Für Anwendungen von Doppelhelicaten in der makromolekularen Chemie siehe: C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, G. R. Baker, G. R. Newkome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 69. Ein anderes Beispiel für die Verwendung von Bipyrindinliganden in metallgesteuerten Selbstorganisationsprozessen wurde beschrieben: K. T. Potts, K. A. Gehysen Raiford, M. Keshavarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2793. Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Ni<sup>II</sup>-Ionen in Selbstorganisationsprozessen: O. F. Schall, K. Robinson, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *ibid.* **1991**, 113, 7434. Auch Cram et al. haben ein helixförmiges Ligandensystem beschrieben: J. K. Judice, S. J. Keipert, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1323. Siehe auch M. Mascal, C. J. Moody, A. I. Morrell, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 813.
- [212] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69. Ein Beispiel von durch Cu<sup>II</sup>-Ionen induzierte Selbstorganisation: R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 837.
- [213] E. C. Constable, M. G. B. Drew, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1600.
- [214] M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, R. C. S. McQueen, J. C. Nutkins, M. D. Ward, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655.
- [215] E. C. Constable, M. G. B. Drew, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1256.
- [216] E. C. Constable, R. Chotalia, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 771.
- [217] a) E. C. Constable, S. M. Elder, P. R. Raithby, M. D. Ward, *Polyhedron* **1991**, 10, 1395; b) E. C. Constable, J. V. Walker, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 768; c) E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1465.
- [218] E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. A. Forsyth, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1450; E. C. Constable, S. M. Elder, J. V. Walker, P. D. Wood, D. A. Tocher, *ibid.* **1992**, 229; E. C. Constable, J. V. Walker, *ibid.* **1992**, 884; Lit. [217c]. Siehe auch G. S. Hanan, J. M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765.
- [219] E. C. Constable, R. Chotalia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 64.
- [220] A. F. Williams, C. Piguet, R. F. Carina in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbri, A. Poggi), Kluwer, **1994**, S. 409. Siehe auch G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1622; C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8197; R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1463; C. Piguet, B. Bocquet, G. Hopfgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 931; C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 491; L. J. Charbonniere, M. F. Gilet, K. Bernauer, A. F. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 39.
- [221] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1490; C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7440.
- [222] P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284. Molekulare Rechen: H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715; G. S. Hanan, C. R. Arana, J. M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1122. Für eine andere Klasse molekularer Gitter auf Porphyrinbasis siehe: C. M. Drain, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313; **1995**, 503.
- [223] G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2944; S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Riccetto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 211. Für eine Diskussion großer, selbstorganisierter Organopalladium-Kugeln siehe: W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8293.
- [224] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095; C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3043.
- [225] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Front.* **1991**, 2, 197; *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795, zit. Lit.
- [226] J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131. Zur Synthese eines zweifach verflochtenen [2]Catenans siehe: J. F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 375.
- [227] J. P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6108.
- [228] C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1376; N. Amaroli, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, J. P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5211. Für Multiring-Catenane mit einem makrocyclischen Kern siehe: C. O. Dietrich-Buchecker, B. Fromberger, I. Luer, J. P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1434. Für ein [2]Catenat mit einer TTF-Einheit siehe: T. Jørgensen, J. Becher, J. C. Chambron, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 25, 4339. Für weitere Catenane auf der Grundlage von Metallkoordinierungen siehe: H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, 261, 447; H. O. Stumpf,

- L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3866; D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 574; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1975; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 582.
- [229] F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J. P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023; F. Bitsch, G. Hegy, C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J. P. Sauvage, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 801.
- [230] J.-C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378; F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 781; J. C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 340; C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569.
- [231] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 801; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J. P. Sauvage, N. Solladie, A. M. Albrecht-Gary, M. Meyer, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 409.
- [232] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J. P. Sauvage, N. Amaroli, V. Balzani, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11237; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1543; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J. P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *ibid.* **1995**, *67*, 233; D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3285.
- [233] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2231.
- [234] Zur Synthese eines Moleküls mit der Topologie eines Handschuhs durch ein Cu<sup>+</sup>-Phenanthrolin/"Haken-und-Leiter"-Verfahren siehe: D. M. Walba, Q. Y. Zheng, K. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6259. Auch eine verknotete DNA wurde beschrieben: S. T. Mullins, N. K. Annan, P. R. Cook, G. Lowe, *Biochemistry* **1992**, *31*, 842; N. C. Seeman, J. Chen, S. M. Du, J. E. Mueller, Y. Zhang, T. J. Fu, Y. Wang, H. Wang, S. Zhang, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 739.
- [235] Auf molekulare Donor-Acceptor-Komplexe wurden erstmals 1949 Benesi und Hildebrand aufmerksam (H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703), als sie im Elektronenspektrum einer Lösung von Iod und Brom in Benzol eine zusätzliche Bande feststellten, die sich keiner der Komponenten zuordnen ließ. Mulliken schlug eine Beschreibung solcher Komplexe mit der Resonanztheorie vor (R. S. Mulliken, *ibid.* **1952**, *74*, 811). In Mullikens Modell wird der Komplex als Resonanzhybrid aus einer Struktur ohne Bindung,  $\Psi(D \cdots A)$ , und einer Struktur nach Charge-Transfer,  $\Psi(D^+ \cdots A^-)$ , aufgefaßt. Später schlugen Dewar und Lepley eine molekularbitaltheoretische Behandlung solcher Komplexe vor (M. J. S. Dewar, A. R. Lepley, *ibid.* **1961**, *83*, 4560). Danach kann die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Acceptors durch störungstheoretische Methoden beschrieben werden.
- [236] Übersichtsartikel: R. S. Mulliken, W. B. Person, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1962**, *8*, 107; R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York, **1969**; *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2135.
- [237] Siehe beispielsweise: F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330.
- [238] A. J. Bard, A. Ledwith, J. Shine, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *13*, 155.
- [239] L. A. Summers, *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, London, **1980**.
- [240] L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, *35*, 282.
- [241] Eine SCF-MO-Berechnung (AM1) der Ladungsverteilung im Paraquat-Dikation ergab eine hohe positive Ladungsdichte an den Positionen  $\alpha$  und  $\gamma$  zu den Stickstoffatomen und an den Wasserstoffatomen an C $\alpha$  sowie an den Wasserstoffatomen der Methylgruppen: M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [242] M. Heyrovsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1856.
- [243] A. Nakahara, J. C. Wang, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 496.
- [244] R. Haque, W. R. Coshaw, L. F. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3822.
- [245] B. G. White, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 2000.
- [246] M. M. Mahmoud, S. C. Wallwork, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 440.
- [247] Die Situation in diesem Komplex wird dadurch kompliziert, daß das Iod-Genion mit dem Paraquat-Dikation einen Donor-Acceptor-Komplex und mit Hydrochinon über dessen phenolische OH-Gruppen fortlaufende H-verbrückte Ketten bildet, weshalb das Hydrochinon vermutlich nicht optimal mit dem Paraquat- $\pi$ -Elektronensystem überlappt.
- [248] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. J. Williams, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1051; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 16.
- [249] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 607.
- [250] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064.
- [251] P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1066.
- [252] A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1070.
- [253] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *101*, 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547.
- [254] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1550.
- [255] M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 630.
- [256] T. T. Goodnow, M. V. Reddington, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4335; A. R. Bernado, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *ibid.* **1992**, *114*, 10624.
- [257] D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1584.
- [258] P. R. Ashton, R. A. Bissell, R. Górski, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 919.
- [259] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5921.
- [260] S. K. Burley, G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7995.
- [261] M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201.
- [262] J.-Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1394.
- [263] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396; C. L. Brown, D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 459, 462.
- [264] C. L. Brown, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 61.
- [265] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, *117*, 1271.
- [266] Das Alternieren von Donor- und Acceptor-Einheiten innerhalb des Stapels diene als Konzept für die Selbstorganisation von weiteren Strukturen: P.-L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1036; P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1677; P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1991**, 1680; P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *54/55*, 441; P. R. Ashton, R. A. Bissell, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, *371*, 1; P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 181; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 2479. Ein elegantes Beispiel synthetischer Moleküle aus Pyromellitin-Acceptoren und Naphthalin-Donoren, die in Lösung eine gefaltete Sekundärstruktur aufbauen: R. S. Lokey, B. L. Inverson, *Nature* **1995**, *375*, 303.
- [267] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634; P. R. Ashton, M. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, R. Ballardini, M. Ciano, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 689.
- [268] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1297; F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *ibid.* **1993**, *105*, 1356 bzw. **1993**, *32*, 1295.
- [269] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, K. P. Parry, M. Pietraszkiewicz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1042.
- [270] Zum Begriff "Translationsisomerie" siehe: G. Schill, K. Rissler, W. Vetter, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 187; K. Rissler, G. Schill, H. Fritz, W. Vetter, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1374.
- [271] F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 313.
- [272] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, M. Pietraszkiewicz, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1039.
- [273] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 433; *ibid.* **1994**, *106*, 1316 bzw. **1994**, *33*, 1286. Der Vorschlag, das erste vollständig charakterisierte Pentacatenan „Olympiadan“ zu nennen, stammt von N. van Gulick, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 619.



- [274] P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5286.
- [275] Ein chirales [2]Catenan konnte auch mit traditionelleren Methoden erhalten werden: See P. R. Ashton, I. Iriepa, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4835.
- [276] Ein [2]Catenan, in dem die Hydrochinonringe des makrocyclischen Polyethers schrittweise durch Resorcin-Einheiten und die *p*-Xylyl-Spacer des tetrakationischen Cyclophanen stufenweise durch *m*-Xylyl-Reste ersetzt wurden: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, G. R. Brown, W. Hayes, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2475; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 5; D. B. Amabilino, P. L. Anelli, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L. A. Godinez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11142. Ein [2]Catenan, in dem die Hydrochinonringe des makrocyclischen Polyethers schrittweise durch 1,5-Dioxynaphthalin-Einheiten und die Bipyridinium-Einheiten des tetrakationischen Cyclophanen durch *trans*-Bis(bipyridinium)ethylen ersetzt wurden: P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J. F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177; R. Ballardini, V. Balzani, A. Credo, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 1; P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 571; P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171. [2]Catenane, in denen die Polyetherketten des BPP34C10 durch a) Catechol-, b) Furan- sowie c) Pyridin-Reste unterbrochen werden: a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1993**, *112*, 429; b) P. R. Ashton, M. A. Blower, S. Iqbal, C. H. McLean, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Synlett* **1994**, 1059; c) P. R. Ashton, M. A. Blower, C. H. McLean, J. F. Stoddart, *ibid.* **1994**, 1063. Ein [2]Catenan, in dem die Paraphenylene-Einheiten des tetrakationischen Cyclophanen schrittweise gegen Thiophenreste ausgetauscht wurden: P. R. Ashton, J. A. Preece, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Synthesis* **1994**, 1344.
- [277] P. R. Ashton, J. A. Preece, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1994**, 789; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1995**, *36*, 587; P. R. Ashton, J. Huff, S. Menzer, I. W. Parsons, J. A. Preece, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 123; J. Huff, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 1.
- [278] P.-L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131; P. R. Ashton, M. Groguez, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *33*, 6235; E. Córdova, R. A. Bissell, N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6550.
- [279] P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 914.
- [280] P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 923; R. A. Bissell, J. F. Stoddart in *Computational for the Nanoscale* (Hrsg.: P. E. Blöchl, A. J. Fisher, C. Joachim), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 141; Z. T. Li, P. C. Stein, N. Svenstrup, K. H. Lund, J. Becher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2524; Z. T. Li, J. Becher, *Chem. Commun.* **1996**, 639.
- [281] Übersichtsartikel zur Chemie von TTF: A. Krief, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209; T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *24*, 41.
- [282] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133; E. Córdova, R. A. Bissell, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1033; R. A. Bissell, E. Córdova, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer in *Molecular Engineering for Advanced Materials* (Hrsg.: J. Becher, K. Schaumburg), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 29.
- [283] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301. Für Beispiele zu chemisch angetriebenen, molekularen Maschinen siehe: R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 976; P. R. Ashton, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Chem. Commun.* **1996**, 479; M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 978.
- [284] P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1128.
- [285] Porphyrinhaltige [2]Catenane wurden ebenfalls durch Selbstorganisation aufgebaut und ihre dynamischen Eigenschaften in Lösung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht: M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1163; *ibid.* **1994**, 829; M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810. Phenylglycoside können auch durch Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) gebunden werden: S. A. Stanley, B. D. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 283; M. A. Lipton, *ibid.* **1996**, *37*, 287. Photochemisch aktive Azobenzol-Einheiten wurden in [2]Catenane eingebaut: M. Bauer, W. M. Müller, U. Müller, K. Rissanen, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 649. Photoaktive [2]Rotaxane mit Anthracen- und Ferrocen-Stopperrn: A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459; A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1473; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275. Photoaktive supramolekulare Verbindungen: A. C. Benniston, A. Harriman, D. Philp, J. F. Stoddart, *ibid.* **1993**, *115*, 5298; M. Seiler, H. Dürr, I. Wilner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *ibid.* **1994**, *116*, 3399. Auf der Suche nach funktionellen supramolekularen Materialien wurden erste Versuche dazu unternommen, Langmuir-Filme und Langmuir-Blodgett-Schichten aus Pseudorotaxanen und Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)-haltigen [2]Catenanen aufzubauen: R. C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius, G. Wildburg, H. Ringsdorf, D. Philp, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Langmuir* **1993**, *9*, 1534. Selbstorganisation eines [2]Catenanen auf einer Goldoberfläche: T. B. Lu, L. T. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542. Zum photoinduzierten Elektronentransfer in supramolekularen Strukturen, die auf Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) basieren, siehe: M. Kropf, E. Joselevich, H. Dürr, I. Willner, *ibid.* **1996**, *118*, 655.
- [286] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1124; *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1992**, *111*, 53.
- [287] P. R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1269.
- [288] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 751; P. R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *ibid.* **1993**, 1274; M. Asakawa, P. R. Ashton, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, 483.
- [289] Die Schlüpfmethode kann auch dazu verwendet werden, [n]Rotaxane aus Komponenten mit unterschiedlicher Konstitution herzustellen: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 747. Polyrotaxane wurden auch durch Reaktion von Bis(2-hydroxyethyl)-4,4'-bipyridinium-bis(hexafluorophosphat) mit Bis(*p*-isocyanatophenyl)methan in Gegenwart von BPP34C10 hergestellt: H. W. Gibson, P. T. Engen, Y. X. Shen, J. Sze, C. Lim, M. C. Bheda, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *54/55*, 519. Die inverse Strategie wurde in der Synthese eines Pseudopolyrotaxanen verwendet. Dabei wurde ein Polymer aus einem Strang mit drei Hydrochinon-Einheiten mit Bis(*p*-isocyanatophenyl)methan gebildet und dieses Polymer durch Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) gefädelt: X. Sun, D. B. Amabilino, P. R. Ashton, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 191. Auch H-verbrückte Pseudopolyrotaxane wurden hergestellt: M. Asakawa, P. R. Ashton, G. R. Brown, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 37. Durch die Entwicklung eines Polymers, das Paraquat binden kann, konnten auch funktionelle Polymere erhalten werden. Für die Beschreibung der Eigenschaften leitfähiger Pseudopolyrotaxane mit Paraquat-Rezeptorstellen siehe: M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9347. Für ein Beispiel zur Energieübertragung in konjugierten Polymeren mit Paraquat-Rezeptorstellen siehe: Q. Zhou, T. M. Swager, *ibid.* **1995**, *117*, 7017. Zur festen Bindung von Paraquat und polymeren Paraquat-Derivaten in korbähnlichen Wirtverbindungen siehe: A. P. H. J. Schenning, B. Debruin, A. E. Rowan, H. Kooijman, A. L. Spek, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2132.
- [290] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2378.
- [291] J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83; *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 42.
- [292] P. R. Ashton, C. G. Claessens, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1862.
- [293] Vor kurzem gelang die Templat-gesteuerte Synthese von Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylene) mit einem 1,1'-disubstituierten Ferrocen als Templat: P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, G. Shimizu, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 487; M. Asakawa, P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, Nr. 7.
- [294] Kürzere und spezialisiertere Übersichtsartikel aus den letzten zehn Jahren: J. F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, *27*, 714; *Chem. Aust.* **1992**, *59*, 576; *An. Chim.* **1993**, *89*, 51; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2351; H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. M. Hann, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1994**, *426*, 377; J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Nanobiology* **1994**, *3*, 149; in *Molecular Engineering for Advanced Materials* (Hrsg.: J. Becher, K. Schaumburg), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 1; in *Ultimate Limits of Fabrication and Measurement* (Hrsg.: M. E. Welland, J. K. Gimzewski), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 1, 255; S. J. Langford, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, *Supramol. Chem.* **1995**, *6*, 11; D. Pasini, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 431; M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Coll. Czech Chem. Comm.* **1996**, *61*, 1.
- [295] Die Selbstorganisation ist ein sehr interdisziplinäres und ein sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet. 1996 sind dazu folgende Arbeiten erschienen: chirale doppelhelicale Strukturen: N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 531; Heteroduplex-Helicate: B. Hasenknopf, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397; selbstorganisierende Dendrimere:

S. C. Zimmerman, F. W. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, 271, 1095; selbstorganisierende Wirtssysteme: R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *Science* **1996**, 271, 487; anionische Helicate: J. Sanchezquesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, I. Dalcol, E. Giralt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 277; Peptid-Nanoröhren: J. D. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *ibid.* **1996**, 118, 43; Multi-Häm-Selbstorganisation: J. Lahiri, G. D. Fate, S. B. Ungashe, J. T. Groves, *ibid.*

**1996**, 118, 2347; supramolekulare Multiporphyrin-Makrocyclen: C. M. Drain, K. C. Russell, J. M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337; neue, wasserlösliche molekulare Klammern: J. N. H. Reek, A. Kros, R. J. M. Nolte, *ibid.* **1996**, 337.

[296] J. P. Mathias, J. F. Stoddart in *The Encyclopedia of Advanced Materials* (Hrsg.: D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Mahajan), Pergamon, Oxford, **1994**, S. 2729.