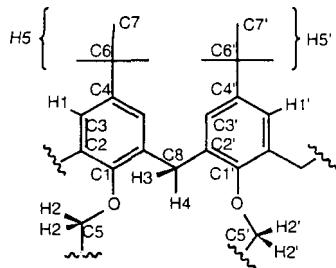


**Calix[4]tubus: ein röhrenförmiger Rezeptor mit hoher Selektivität für Kalium-Ionen\*\***

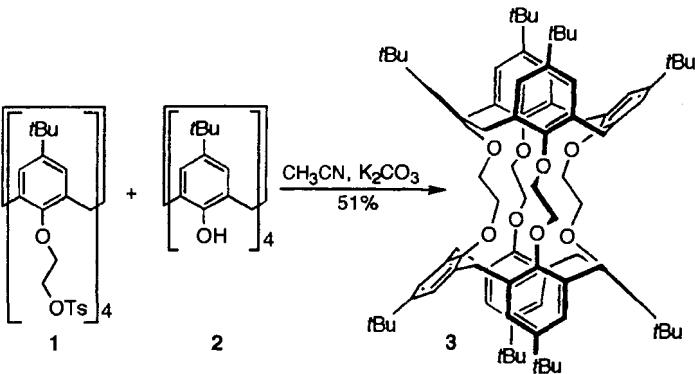
Philippe Schmitt, Paul D. Beer,\* Michael G. B. Drew und Paul D. Sheen

Kaliumkanalproteine sind im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht worden.<sup>[1]</sup> Interessant und noch immer kontrovers diskutiert ist, wie diese Proteine Kalium-Ionen mit hoher Geschwindigkeit und nahezu perfekter Selektivität durch die Membran transportieren ( $K^+$  wird 1000fach effizienter als  $Na^+$  transportiert).<sup>[2]</sup> Die Region der Kanalporen, die für die Selektion der Alkalimetall-Ionen verantwortlich ist, der Selektionsfilter, besteht aus einer planar-quadratischen Anordnung von vier konvergierenden Tyrosinresten.<sup>[3]</sup> Die Ergebnisse von Experimenten und ab-initio-Rechnungen sprechen für eine Kation- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen  $K^+$ -Ionen und den Arenflächen der Tyrosinreste als Ursache der einzigartigen Selektivität.<sup>[4]</sup>



Obwohl viele Gruppen an der Entwicklung synthetischer Ionenkanäle arbeiten,<sup>[5, 6]</sup> schien uns ein biomimetischer Ansatz, der sich insbesondere auf die Selektion der Alkalimetall-Ionen konzentriert, nicht vollständig untersucht. Um die Hypothese einer Kation- $\pi$ -Wechselwirkung zu bestätigen, entwarfen wir einen neuen biomimetischen, röhrenförmigen Rezeptor, der auf einem Calix[4]aren basiert. Der Zugang zum Rezeptor kann für Metall-Ionen durch Selektion an den Eingängen gesteuert werden, die aus vier quadratisch-planar angeordneten Arenflächen<sup>[7]</sup> bestehen.

Die templatgesteuerte Kondensation des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens **2** mit der pertoxylierten Verbindung **1**<sup>[8]</sup> in Acetonitril, liefert den Calix[4]tubus **3** in 51 % Ausbeute (Schema 1). Zu unserer Überraschung war diese Verbindung in allen gängigen organischen Solventien, außer Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich. Nach Kristallisation aus einer Chloroform/Benzol-Mischung wurde **3** einer Kristallstrukturanalyse unterzogen (Abb. 1); **3** hat im Festzustand  $C_i$ -Symmetrie.<sup>[9]</sup> Das Molekül besteht aus zwei gleichen Calix[4]aren-Einheiten mit abgeflachter, eingeklemmter cone-Konformation. Innerhalb eines Calixaren-Makrocyclus schneidet jeder Phenylring die Ebene der vier Methylenkohlenstoffatome mit Winkeln von 89.6(2), 41.3(2), 87.3(2) und 43.7(2) $^\circ$ . Die Ethylenbrücken neh-



Schema 1. Synthese des Calix[4]tubus **3**.

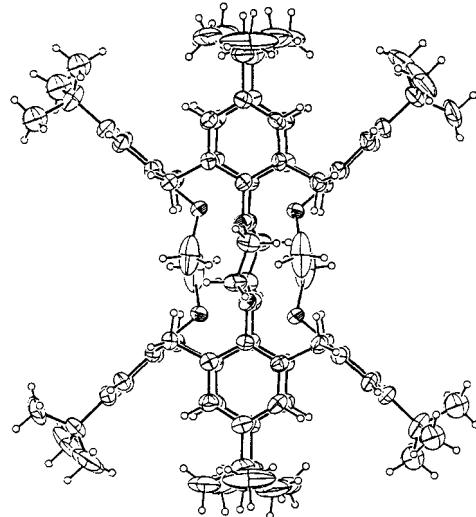


Abb. 1. Struktur des zentrosymmetrischen **3** im Kristall ( $3 \cdot 2.5 C_6 H_6$ ); Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind mit kleinen willkürlichen Radien eingezeichnet. Die Solvensmoleküle (Benzol) sind nicht gezeigt.

men alternierend zwei Konformationen ein: Zwei weisen eine *anti*-Konformation auf (O-C-C-O-Torsionswinkel  $161.2(6)^\circ$ ), die beiden anderen eine *gauche*-artige Konformation (O-C-C-O-Torsionswinkel  $47.8(8)^\circ$ ). Aufgrund dieser eigentümlichen Anordnung ist der Käfig aus den zentralen acht Sauerstoffatomen zur Bildung eines Einschlußkomplexes ungeeignet.

Diese Konformation bleibt auf der NMR-Zeitskala auch in Lösung erhalten. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **3** in deuteriertem Chloroform sind in Einklang mit dem Einfrieren der Calixarene in einer flachen cone-Konformation. Alle Signale, mit Ausnahme der der Methylengruppen, sind in zwei Singulets gleicher Intensität aufgespalten. Darüber hinaus sind die  $^1H$ -NMR-Spektren bis  $55^\circ C$  temperaturunabhängig. Das Ausbleiben einer Koaleszenz oder Signalverbreiterung, typische Anzeichen einer zeitlich gemittelten  $D_{4h}$ -Symmetrie, deutet an, daß es sich bei dem Calix[4]tubus **3** in Lösung um ein sehr starres Moleköl handelt.

Aufgrund der beschränkten Löslichkeit von **3** wurde eine Mischung aus deuteriertem Chloroform und Methanol (8:2) als Solvens für die NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Metall-Ionen durch **3** verwendet. Festes Alkalimetalliodid (10  $\mu\text{mol} \equiv 10$  Äquiv.) wurde zu 1 mL einer Lösung des Calix[4]tubus ( $[3] = 1 \text{ mM}$ ) in diesem Solvensgemisch bei  $25^\circ C$  gegeben. Die Proben wurden kurz mit Ultraschall behandelt und die  $^1H$ -NMR-Spektren zu verschiedenen Zeiten gemessen.

[\*] Dr. P. D. Beer, Dr. P. Schmitt

Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 1865/272 690  
E-mail: paul.beer@icl.ox.ac.uk

Dr. M. G. B. Drew, Dr. P. D. Sheen  
Department of Chemistry, University of Reading (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) für die Förderung des von uns genutzten Massenspektrometrie-Services an der University of Swansea sowie für die Förderung des Flächendetektors an der University of Reading. P. S. und P. D. S. danken A. W. E. Alderman für Stipendien.

Bei Behandlung mit Kaliumiodid durchlief **3** einen dramatischen Wandel. Innerhalb der ersten Stunde nach Durchmischen verschwand das Ausgangsspektrum und wurde von einem neuen Satz von Resonanzen abgelöst, der eine erhöhte Symmetrie des Liganden nahelegte (Abb. 2). Charakteristisch für die

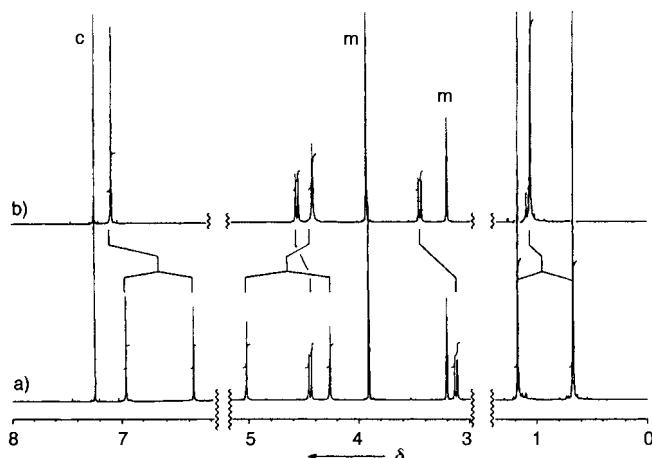


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** [500 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  4:1 (v/v): a) rein, b) mit 10 Äquivalenten festem Kaliumiodids (c, m: Lösungsmittelpeaks von Chloroform bzw. Methanol).

Struktur von **3** nach  $\text{K}^+$ -Komplexierung ist eine vierzählige Symmetrie entlang der Hauptachse des Moleküls, die in guter Übereinstimmung mit der Öffnung des Hohlraums durch Komplexbildung des Kalium-Ions im Käfig aus acht Sauerstoffatomen ist.

Experimente mit anderen Alkalimetalliodiden ( $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{RbI}$  und  $\text{CsI}$ ) zeigten keine nennenswerte Kationenaufnahme. Nach mehr als drei Tagen in Gegenwart von 10 Äquiv.  $\text{RbI}$  war weniger als 7% **3** komplexiert (Integration der NMR-Signale); im Falle von  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$  und  $\text{CsI}$  betrug die Komplexbildung nach drei Tagen unter 5% (Abb. 3). Für einen synthetischen Rezeptor ist eine solche Bevorzugung von Kalium-Ionen vor allen anderen Alkalimetall-Ionen bemerkenswert.<sup>[10]</sup>

Um die Komplexbildung von  $\text{K}^+$ -Ionen quantitativ zu untersuchen, wurde die Aufnahme von 1  $\mu\text{mol}$   $\text{KI}$  ( $[\text{KI}] = 10^{-3} \text{ M}$ ) durch ein Äquiv. **3** in homogener Lösung bei 25 °C als Funktion der Zeit gemessen. Das System hatte nach 24 h ein Gleichge-

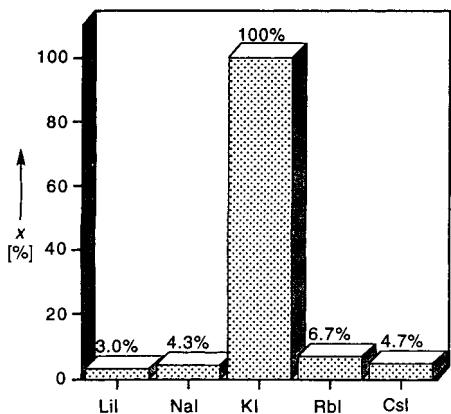


Abb. 3. Aufnahme von Alkalimetall-Ionen durch **3** bei Behandlung seiner Chloroform-Methanol-Lösung (4:1,  $[\mathbf{3}] = 1 \text{ mM}$ ) mit 10 Äquivalenten eines Alkalimetalliodids. Das Komplexbildungsverhältnis  $x$  wurde durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nach 90 h Stehen bestimmt. Im Falle von  $\text{KI}$  war innerhalb 1 h ein Gleichgewicht erreicht.

wicht erreicht, 86% **3** waren komplexiert. Die Bildung eines 1:1-Komplexes wurde sichergestellt und eine Stabilitätskonstante von  $4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  abgeschätzt. Die Halbwertszeit der Komplexbildung, definiert als die Zeit, die das System zum Erreichen der Hälfte des Gleichgewichtsverhältnisses benötigt, wurde zu 18 min bestimmt. Obwohl es sich hier um vorläufige Ergebnisse handelt, zeigt dieses Experiment, daß die Komplexbildung langsam ist; die Ursache hierfür könnte in der erheblichen intramolekularen Reorganisation liegen, die für die Kationenaufnahme notwendig ist.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von **3** und seinem Kaliumkomplex **4** zeigt eine generelle Verschiebung aller zum Calix[4]aren gehörenden Resonanzen nach tiefem Feld ( $\Delta\delta$ :  $t\text{Bu}$ : +0.923, Ph: +0.426;  $\text{CH}_2$ : +0.216), während die Signale der Ethylen-Protonen im Durchschnitt eine Hochfeld-Verschiebung erfahren (−0.228, Abb. 2). Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit einer Verschiebung der Elektronendichte des Liganden in Richtung der äquatorialen Ebene des Moleküls, die durch die Nähe der positiven Ladung des komplexierten Metall-Ions verursacht wird.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> ist, **4**, wie aufgrund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums vorhergesagt,  $C_4$ -symmetrisch (Abb. 4). Alle Ethylenbrücken nehmen eine *gauche*-Konformation ein (O-C-C-O-Torsionswinkel zwischen 51.7 und 68.0°),

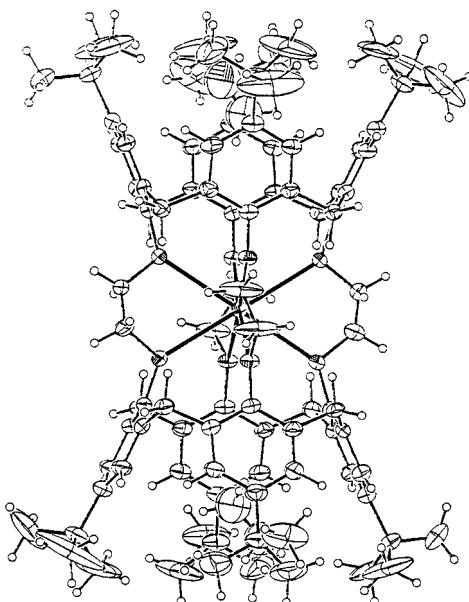
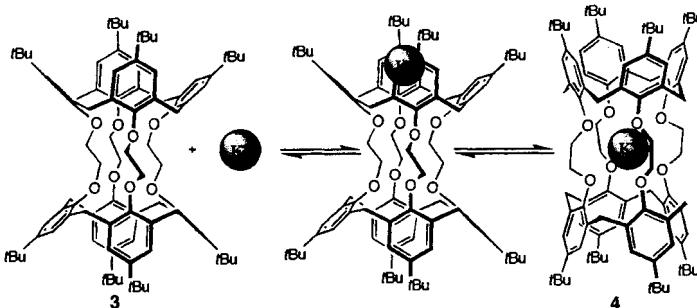


Abb. 4. Struktur des  $\text{K}^+$ -Komplexes **4** des Calix[4]tubus **3** in Kristallen von  $4 \cdot 1 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Im Zentrum von **3** befindet sich ein Kalium-Ion und in den Hohlräumen des Konus zwei Methanolmoleküle; Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind mit kleinen willkürlichen Radien eingezeichnet. Die Solvensmoleküle Wasser und Chloroform sind nicht gezeigt.

und das Kalium-Ion befindet sich im Zentrum eines leicht abgeflachten Kubus mit K-O-Abständen von 2.759(6) bis 2.809(6) Å. Die Schnittwinkel der Phenylringe mit der aus den vier Methylen-C-Atomen gebildeten Ebene betragen 64.6(2) bis 67.9(2)°.

Die für den  $\text{K}^+$ -selektiven Kanaltransport relevante Annahme, daß die Calixaren-Einheiten die bevorzugten Zugangswege für das Kation sind, wurde mit Kraftfeldrechnungen überprüft.<sup>[12, 13]</sup> Die vorläufigen Rechnungen machen plausibel, daß die Aktivierungsenergie für eine Komplexbildung des Kalium-Ions über einen Zugang quer zur Hauptachse des Moleküls um  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher als beim Zugang entlang dieser wäre; der

Komplexierung in der O<sub>8</sub>-Umgebung geht eine schwache Vorkomplexierung des Kations im Calixaren-Conus voraus (Schema 2).<sup>[14]</sup> Unsere Anstrengungen richten sich jetzt auf die Erarbeitung experimenteller Hinweise für die zweistufige Komplexierung sowie auf die Derivatisierung von **1**, um membran-durchspannende Verbindungen zu erhalten.



Schema 2. Schematische Darstellung der Aufnahme von K<sup>+</sup>-Ionen durch **3**, basierend auf Kraftfeldrechnungen.

## Experimentelles

**3:** Eine Suspension aus *p*-*tert*-Butyl-calic[4]aren **2** (451 mg, 0.70 mmol) und Kaliumcarbonat (480 mg, 3.5 mmol) in 100 mL trockenem Acetonitril wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde **1** (1 g, 0.70 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung 5 d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in einer 1:1-Ethanol-Wasser-Mischung aufgenommen. Die Suspension wurde ca. 15 h unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Die rohe Mischung wurde in 50 mL Chloroform gelöst, die Lösung sorgfältig über ein Papierfilter filtriert und 40 mL Aceton zu der klaren Lösung gegeben. Das nach wenigen Stunden gebildete mikrokristalline Produkt wurde im Vakuum getrocknet und lieferte 500 mg **3** (51 %) als analytisch reines Produkt. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.09 (s, 8 H; H1/H1'), 6.48 (s, 8 H; H1/H1'), 5.15 (s, 8 H; H2/H2'), 4.57 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 13 Hz, 8 H; H3), 4.39 (s, 8 H; H2/H2'), 3.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 13 Hz, 8 H; H4), 1.31 (s, 36 H; H5/H5'), 0.80 (s, 36 H; H5/H5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 156.0 (C1/C1'), 152.8 (C1/C1'), 144.5 (C2/C2'), 144.3 (C2/C2'), 135.1 (C4/C4'), 131.9 (C4/C4'), 125.5 (C3/C3'), 124.8 (C3/C3'), 73.0 (C5/C5'), 72.5 (C5/C5'), 34.1 (C6/C6'), 33.5 (C6/C6'), 32.4 (C8), 31.7 (C7/C7'), 31.0 (C7/C7'); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 27. Februar 1997 [Z 10172]

**Stichworte:** Alkalimetalle · Calixarene · Ionenkanäle · Kalium · Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe z. B.: C. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1092–1096 (Übersichtsartikel); Q. Lü, C. Miller, *ibid.* **1995**, *268*, 304–307; P. Hidalgo, R. MacKinnon, *ibid.* **1995**, *268*, 307–310; M. Stocker, C. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 9509–9513; J. C. Bradley, W. C. Richards, *Protein Eng.* **1993**, *7*, 859–862.
- [2] G. Yellen, *J. Gen. Physiol.* **1984**, *84*, 157; J. Neyton, C. Miller, *ibid.* **1988**, *92*, 569.
- [3] Siehe z. B.: R. Ranganathan, J. H. Lewis, R. MacKinnon, *Neuron* **1996**, *16*, 131–139; L. Heginbotham, Z. Lu, T. Abramson, R. MacKinnon, *Biophys. J.* **1994**, *66*, 1061–1067; S. Bogusz, A. Boxer, D. Busath, *Protein Eng.* **1992**, *5*, 285–293.
- [4] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168; C. Miller, *ibid.* **1993**, *261*, 1692–1693; L. Heginbotham, R. MacKinnon, *Neuron* **1992**, *8*, 483–491; J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814–1820.
- [5] Übersichtsartikel: G. W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 425–432; K. S. Akerfeldt, J. D. Lear, Z. R. Wasserman, L. A. Chung, W. F. DeGrado, *ibid.* **1993**, *26*, 191–197.
- [6] I. Tabushi, Y. Juroda, K. Yokota, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4601–4604; Y. Tanaka, Y. Kobuke, M. Sokabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 717–718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 693–694; Y. Kokube, K. Ueda, M. Sokabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7618–7622; U. F. Kragten, M. F. M. Roks, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1275–1276; N. Voyer, M. Robitaille, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6599–6600; M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1695–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1637–1640; L. Jullien, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3803–3806; T. M. Fyles, T. D. James, K. C. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12315–12321; T. M. Fyles, T. D. James, A. Pryhitka, M. Zojaji, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7456–7468; E. Stadler, P. Dedek, K. Yamashita, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6677–6682; A. Nakano, Q. Xie, J. V. Mallen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *ibid.* **1990**, *112*, 1287–1289; O. Murillo, S. Watanabe, A. Nakano, G. W. Gokel, *ibid.* **1995**, *117*, 7655–7679; J. D. Lear, Z. R. Wasserman, W. F. DeGrado, *Science* **1988**, *240*, 1177–1181; N. Khazanovich, J. R. Granja, D. E. McRee, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6011–6012; M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buehler, *Nature* **1994**, *369*, 301–304; C. J. Stankovic, S. H. Heinemann, J. M. Delfino, F. J. Sigworth, S. L. Schreiber, *Science* **1989**, *244*, 813–817.
- [7] Ein aktueller Überblick über Calixarene: V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745.
- [8] P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10573–10582.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **3** · 2.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Kristallabmessungen: 0.25 × 0.25 × 0.20 mm, triklin, *P*<sub>1</sub>, *a* = 10.286(12), *b* = 14.803(14), *c* = 19.01(2) Å, *d* = 75.70(1), *β* = 83.66(1), *γ* = 64.91(1)<sup>o</sup>, *V* = 2541(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.044 mg m<sup>-3</sup>, *2θ*<sub>max</sub> = 50.180, *λ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 0.71073 Å, *T* = 293(2) K. 7510 unabhängige Reflexe wurden auf einer MARresearch Image Plate gemessen und die Datenverarbeitung, einschließlich Lorentz- und Polarisationskorrekturen, mit dem XDS-Programm durchgeführt (W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 916). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX86, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986) und unter Verwendung des Shelxl-Programms (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) anisotrop gegen |*F*<sup>2</sup>| verfeinert. Den Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden auf den berechneten Positionen miteinbezogen, und ihre anisotropen thermischen Parameter auf das 1.2fache des Atoms gesetzt, an das sie gebunden waren. Eine der *tert*-Butylgruppen war fehlgeordnet. **3** und eines der Benzolmoleküle (dem 50 % Besetzung zugeordnet wurden) zeigten eine kristallographisch auferlegte *T*-Symmetrie. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die endgültigen *R*- und *wR*<sup>2</sup>-Werte betrugen jeweils 0.0850 und 0.2387 für 3239 beobachtete Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). Min./max.-Restelektronendichte: –0.375/0.588 e Å<sup>-3</sup>.
- [10] Synthetische Ionophore mit hoher Kaliumselektivität: A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Uguzzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 436–445.
- [11] Kristallographische Daten: **4** · 3CHCl<sub>3</sub> · 4CH<sub>3</sub>OH · H<sub>2</sub>O: Kristallgröße: 0.45 × 0.30 × 0.45 mm, gelbliche Farbe, monoklin, *P*<sub>2</sub>/*1*/*a*, *a* = 24.46(2), *b* = 12.334(13), *c* = 36.65(4) Å, *β* = 96.902(10)<sup>o</sup>, *V* = 10976(19) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ*<sub>calcd</sub> = 1.268 mg m<sup>-3</sup>, *2θ*<sub>max</sub> = 50.260, *λ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 0.71073 Å, *T* = 293(2) K. 27485 Reflexe wurden auf einer MARresearch Image Plate gemessen. 17598 waren unabhängig [*R*(int) = 0.825]. Die Datenverarbeitung, einschließlich Lorentz-Korrekturen, wurden mit dem XDS-Programm durchgeführt (W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 916). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Shelxl86, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986) und unter Verwendung des Shelxl-Programms (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) anisotrop gegen |*F*<sup>2</sup>| verfeinert. Den Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden auf den berechneten Positionen miteinbezogen, und ihre anisotropen thermischen Parameter auf das 1.2fache des Atoms gesetzt, an das sie gebunden waren. Das Iod-Ion war auf zwei Positionen mit Besetzungs faktoren von 0.74 und 0.24 gesplittet. Zwei Wassermoleküle wurden mit einer Besetzungsdichte von 50 % verfeinert. Die endgültigen *R*- und *wR*<sup>2</sup>-Werte betrugen 0.0826 bzw. 0.2893 für 9655 beobachtete Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). Min./max.-Restelektronendichte: –0.713/1.029 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publications no. CCDC-100240“ im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] Der Transport von Kationen durch Calix[4]arene wurde beschrieben: P. Guibaud, A. Varnek, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8298–8312.
- [13] Cerius 2, Molecular Simulations Inc., San Diego, CA, USA.
- [14] Ein Beispiel für einen solchen Komplex: A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 183–184.