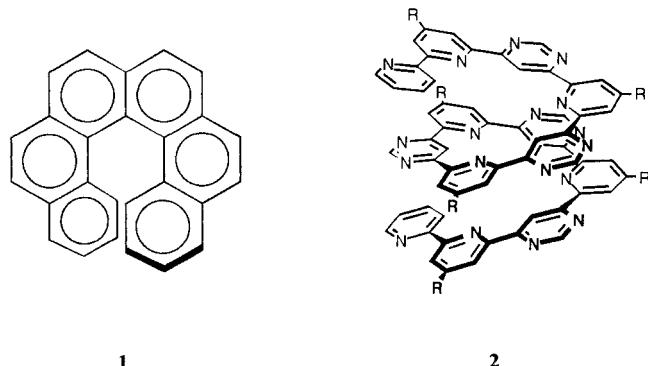


Molekulare Programmierung von Helicität

Alan E. Rowan und Roeland J. M. Nolte*

Die Selbstorganisation von Molekülen zu helicalen und mehrfach helicalen Architekturen wird überall in der Natur vorgefunden: Angefangen bei einfachen α -helicalen Polypeptiden und der Doppelhelix von Nucleinsäuren bis hin zu komplexeren helicalen Proteinstrukturen, Mikrotubuli und der Proteinhülle des Tabak-Mosaikvirus.^[1] Dabei sind die für die helicalen Architekturen benötigten Baupläne in den eingebauten Moleküleinheiten verschlüsselt. Es ist von grundlegender Bedeutung, die von der Natur zur Bildung helicaler Strukturen entwickelte und zunutze gemachte „Programmiersprache“ zu verstehen. Dieses Wissen führt nicht nur zu einem besseren Verständnis des Lebens an sich, sondern ermöglicht auch den Entwurf und die Konstruktion neuer, funktioneller Helix-Architekturen. Die wichtigsten Parameter für die Kontrolle dieser Strukturen sind Molekülgöße, Topologie, Stereochemie und Form. Diese Parameter können durch Selbstorganisationsprozesse auf unterschiedlichen hierarchischen Ebenen – molekular, makro- und nanomolekular – ausgedrückt werden.

Ein einfaches Beispiel für die molekulare Programmierung ist die präorganisierte helicale Struktur von Helicenen.^[2] In Hexahelicen **1** (Schema 1) ist die helicale Information in der Geometrie der kovalenten Bindungen, die benachbarte Einheiten verknüpfen, verschlüsselt, und zusammen mit sterischen Wechselwirkungen wird das Molekül in die helicale Konformation gezwungen. Dieser einfache Ausdruck supramolekularer Helicität wurde von Lehn und Mitarbeitern weiterentwickelt: Sie synthetisierten den achiralen, polyheterocyclischen Strang **2** (Schema 1), der sich spontan zu einer zweifach gedrehten, helicalen Struktur organisiert.^[3] Hier ist die Helix durch unterschiedliche Merkmale verschlüsselt: eine alternierende Pyridin-Pyrimidin-Sequenz, die Verbindung an bestimmten Positionen und eine bevorzugte *s-trans*-Konformation der Einfachbindungen zwischen den alternierenden Einheiten. Die resultierende helicale Struktur wird sowohl im Festkörper als auch in Lösung eingenommen. Dies ist eines der aussagekräftigsten Beispiele für eine vorprogrammierte, molekulare Selbstorganisation durch spezifische intramolekulare, nichtbindende Wechselwirkungen. In einer alternativen Vorgehensweise haben Moore et al. Oligomere



Schema 1. Helicität auf molekularer Ebene: Helicen **1** und das oligomere Heteroaren **2** bilden aufgrund spezifischer, in den Molekülen verschlüsselter Informationen helicale Architekturen.

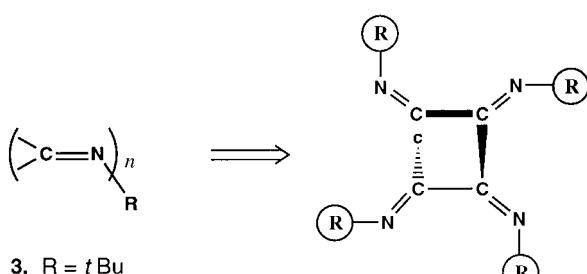
von *m*-Phenylacetylen synthetisiert, die ebenfalls spontan eine Helix bilden. In diesem Beispiel kann die helicale Organisation leicht durch Lösungsmittel und Temperatur kontrolliert werden.^[4]

Die direkte Verbindung von aromatischen Einheiten in *meta*-Stellung kann bei größeren Oligomeren und polymeren Systemen ebenfalls Helicität hervorrufen. Die Kristallstruktur von *m*-Deciphenyl zeigte eine offensichtlich unendliche, helicale Kette mit fünf aromatischen Ringen pro Windung.^[5] Obwohl nur ein kleines Oligomer vorliegt, ist das berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm für diese Verbindung nahazt identisch mit dem von Poly(*m*-phenylen), das durch nikkelkatalysierte Kupplung von *m*-Dichlorbenzol hergestellt wurde. Dementsprechend sollte auch das größere Makromolekül eine ähnliche helicale Form einnehmen. Helicale Polymere sind aufgrund ihrer vielfältigen möglichen Anwendungen, z. B. in optischen Geräten, für chirale Trennungen und als Komponenten in organischen/anorganischen Hybridmaterialien, von wachsendem Interesse. In der Polymerchemie taucht der Begriff der Helicität bereits seit den frühen Arbeiten von Natta, Pino und anderen auf.^[6] Und in der Tat liegen die meisten isotaktischen Polymere in Lösung als kurze Helices vor. Diese unterliegen allerdings dynamischen Veränderungen und hängen stark vom Lösungsmittel oder geringen Änderungen in den Polymerseitenketten ab. Zur Zeit sind nur wenige stabile, helicale, synthetische Makromoleküle bekannt, z. B. Polyisocyanide, Poly(chloral) und Poly(triphenylmethylmethacrylat). Die Helicität von Polyisocyaniden wird vom Torsionswinkel der $N=C-C=N$ -

[*] Prof. R. J. M. Nolte, Dr. A. E. Rowan
Department of Organic Chemistry, NSR Center
University of Nijmegen
Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen (Niederlande)
Telefax: Int. +24/3652929
E-mail: rowan@sci.kun.nl

HIGHLIGHTS

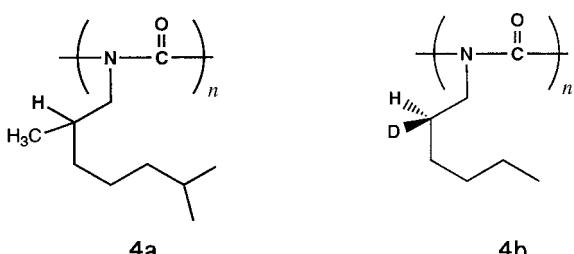
Bindungen sowie sterischen Wechselwirkungen der an die Stickstoffatome gebundenen Seitenketten bestimmt. Die Polymerisation von *tert*-Butylisocyanid **3** lieferte eine links- und eine rechtsgängige Helix (Schema 2), die präparativ



Schema 2. Polymere Isocyanide **3** bilden infolge von N=C-C=N-Torsionen und sterischen Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten helicale, steife Stäbchen.

getrennt werden können und pro Windung etwa 3.9 Einheiten aufweisen.^[7] Im Unterschied zu helicalen Biopolymeren wie Nucleinsäuren und Proteinen führt hier das Fehlen von chiralen Informationen im Grundbaustein prinzipiell zu keiner Bevorzugung der links- oder der rechtsgängigen Helix. In der Praxis kann jedoch eine der enantiomeren Helices im Überschuß erhalten werden, indem ein chiraler Katalysator eingesetzt oder Chiralität in den Seitengruppen eingeführt wird. Die Polymerisation von homochiralen Isocyaniden führt zu Diastereoisomeren in ungleichen Mengen; bei der Polymerisation von (*R*)-CH₃CH₂CH(CH₃)NC erhält man bevorzugt eine linksgängige, bei der von (*S*)-CH₃CO₂CH₂CH(CH₃)NC hingegen eine rechtsgängige Helix. Takahashi et al. haben kürzlich gezeigt, daß die Polymerisation eines achiralen Isocyanidmonomers mit einem chiralen Isocyanidoligomer als Starter zu einem helicalen Polymer mit der gleichen Helicität wie das kleine Oligomer führt.^[8]

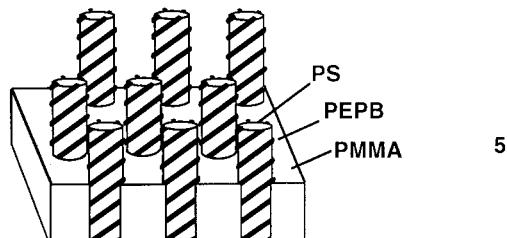
Wie subtil die Parameter, die chirale Strukturen induzieren, sein können, wurde deutlich von Green et al. anhand der polymeren Isocyanate **4** (Schema 3) nachgewiesen.^[9] Bei



Schema 3. Die Gängigkeit der aus den polymeren Isocyanaten **4** gebildeten Helices kann durch isotopie Substitution kontrolliert werden.

diesen steifen, helicalen Polymeren ist die Helicität nicht vorher festgelegt, und in langkettigen Polymeren kann sich diese sogar umkehren. Die kooperative Wirkung der Stereozentren in den Seitengruppen ist so groß, daß eine sehr geringe chirale Präferenz der monomeren Einheit verviel-

facht und so die Helicität großer Teile des Makromoleküls bestimmt wird. Die Polymerisation einer Mischung aus den *R*- und *S*-Enantiomeren von **4a** – mit einem geringen enantiomeren Überschuß (2%) an *R*-Enantiomer – führt zu einem Polymer mit ähnlichen chiralen Eigenschaften wie das homochirale Polymer, das aus enantiomerenreinem (*R*)-**4a** hergestellt wurde. Dabei wurde die Chiralität des resultierenden Polymers von der Hauptkomponente bestimmt. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sogar eine isotope Substitution in der Seitenkette zur bevorzugten Bildung nur einer Helixform führt (**4b**). Dieses Phänomen positiver Kooperativität kann als eine Art molekularer Verstärkung angesehen werden. Die beiden diskutierten Polymere weisen bereits ein helicales Rückgrat auf, dessen Präferenz für einen Schraubungssinn durch die Größe und Konfiguration der Seitenketten verändert werden kann. Das Induzieren von Helicität in nichthelicalen Polymeren wurde in einer sehr eleganten Weise von Percec et al. untersucht.^[10] Diese Gruppe wurde vom Verhalten des Tabak-Mosaikvirus inspiriert, der in RNA eine helicale Konformation induziert. Percec et al. synthetisierten eine Reihe großer, sperriger „Monodendron“-Seitengruppen. Wenn diese großen, sich verjüngenden Einheiten kovalent an ein Polymerrückgrat gebunden sind, so ändert sich dessen Konformation von der eines zufällig angeordneten Knäuels zu der einer Helix. Diese Chiralität wird von der Größe und Form der großen Seitenketten, die sich im äußeren Bereich des Polymers packen, induziert. Die Gruppe von Stadler ging einen Schritt weiter und synthetisierte das Triblock-Copolymer: Polystyrol(55)-block-Polybutadien(26)-block-Polymethylmethacrylat(137) **5**.^[11] Durch kontrollierte Phasenseparation bildet dieses Polymer ein bemerkenswertes selbstorganisiertes System, in dem Helices von Polybutadien-Mikrophasen um Säulen von Polystyrol gewunden sind, die in eine Matrix von Polymethylmethacrylat eingebettet sind (Schema 4).



Schema 4. Schematische Darstellung der durch Phasentrennung des Triblock-Copolymers **5** gebildeten Architektur (PS = Polystyrol, PEPB = Polybutadien, PMMA = Polymethylmethacrylat).

Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen einzelnen Polymerketten können ebenfalls Helicität hervorrufen. Meijer und Mitarbeiter haben chirale, konjugierte Polythiophene synthetisiert, die bemerkenswerte optische Eigenschaften aufweisen.^[12] Die helicale Information, die in jeder Polymer-Einheit vorhanden ist, kommt erst beim Kühlen zum Ausdruck, wenn die Polythiophenketten ein helicales Aggregat bilden. Durch die Abkühlgeschwindigkeit kann der Schraubungssinn der Helix des organisierten Makromoleküls leicht

gesteuert werden: Durch schnelles Abkühlen wird die Helix mit dem einen und durch langsames die mit dem anderen Schraubungssinn erhalten. Eine andere Methode zum Aufbau chiraler Polymere wurde in der eleganten Arbeit von Ito et al., die eine Reihe von 2,3-Chinoxalinen aus einer chiralen Vorstufe hergestellt haben.^[13] Die optische Aktivität dieser Makromoleküle ist eine Folge der Helicität des Polymerrückgrats und nicht der aggregierten Spezies und kann sehr leicht verändert werden.^[14] Eine interessante aktuelle Entwicklung ist die Ausarbeitung neuer Methoden von Nozaki et al. für den Aufbau doppelhelicaler Polymerketten.^[15] Durch Kondensation von (*S*)-1,1'-Binaphthalyl-2,2'-dicarbonylchlorid mit Biphenyl-2,2',6,6'-tetroxid entstehen oligomere Ester, deren Chiralität vom eingesetzten Binaphthalyl bestimmt wird. Zwar sind bisher lediglich Oligomere synthetisiert wurden, doch darf man auch auf Polymere mit interessanten Eigenschaften hoffen.

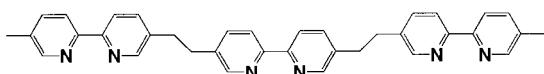
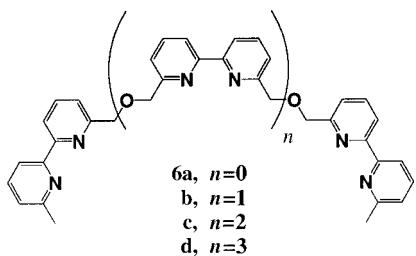
Die zahlreichen helicalen Architekturen in der Natur sind eine Folge der Selbstorganisation kleiner Baueinheiten zu größeren molekularen Packungen. Dieser Prozeß der Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen ist von grundlegender Bedeutung bei der Bildung biologischer Systeme. Ein Ansatz, die helicalen Anordnungen in der Natur zu kopieren – insbesondere die der doppelsträngigen DNA-Helix – besteht im Entwurf und der Untersuchung von Metall-Ligand-Komplexen, die als „Helicate“ bekannt sind.^[16] Dieses Gebiet wurde bereits Ende der 70er Jahre von Sänger et al. untersucht, die helicale Metall-Polyether-Komplexe aufbauten.^[17] Das Gebiet wurde seit den inspirierenden, frühen Arbeiten der Gruppe von Lehn rasch erweitert, die zeigte, daß die oligo-zweizähnigen Liganden **6a** und **6b** (Schema 5) doppelhelicale Komplexe bilden.^[18] Diese Heli-

weiteren Liganden der gleichen Größe binden.^[19] Dieses Phänomen wurde als „instructed system paradigm“ bezeichnet. Lehn et al. haben nach diesem Verfahren zur Selbstorganisation wohldefinierter Gerüste eine Helix mit fünf Kupferionen und angehängten Nucleosideinheiten, ein „Desoxyribonucleo-Helicat“, synthetisiert.^[20] Diese nanometergroße Architektur hebt die Möglichkeiten zur Bildung funktioneller Einheiten hervor, mit möglichen Anwendungen als komplementäre Ligand für die DNA-Doppelhelix. Auch kann die Gängigkeit der Helix durch eine Vielzahl von Parametern gesteuert werden: durch die Einführung von Chiralität in die Oxymethylen-Brücken,^[21] durch die Verwendung von chiralen Bipyridinliganden oder – wie die Gruppe von Siegel gezeigt hat – durch Verbrückung zweier Stränge von **6c** mit einem chiralen Spacer, wobei der endgültige Schraubungssinn der Kupfer-Ligand-Helix durch die Chiralität des Spacers an einem Ende kontrolliert wird.^[23]

Die oben erwähnten helicalen Anordnungen bestehen aus drei Hauptkomponenten: einer Verknüpfungsstelle, die durch ein Metallzentrum und einen Liganden mit einer anderen Verknüpfungsstelle verbunden wird. Alle drei Komponenten können mit genauen Informationen programmiert werden, so daß beim Mischen spontan eine definierte Architektur entsteht: Die bevorzugte Koordination kann durch Wahl eines geeigneten Metallions gesteuert werden, die Ligandeneigenschaften können durch unterschiedliche Zähnigkeit (zweizähnig, dreizähnig) verändert werden. Der verbrückende Spacer zwischen den Liganden muß flexibel genug sein, damit das Molekül sich um das Metallion winden kann, aber auch steif genug, um eine Bindung zwischen der zweiten Verknüpfungsstelle und dem ersten Metallzentrum zu verhindern. Die Größe und Geometrie des Spacers beeinflußt zum Teil die Ganghöhe und den Schraubungssinn der resultierenden Helix.

Mit diesen Strukturparametern konnten Williams und Mitarbeiter sowie Constable und Mitarbeiter die resultierenden helicalen Architekturen durch Verwendung unterschiedlicher Metallionen kontrollieren.^[24] Die Zugabe von Kupferionen mit tetraedrischer Koordinationssphäre zu einem zweizähnigen Liganden führt zu einer Di-Kupfer-Doppelhelix, während ein Metallion mit oktaedrischer Koordinationssphäre eine Dreifachhelix gibt. Der Einsatz solcher Helices, in denen die Metallzentren Lanthanoidionen sind, als mögliche Lichtwandler wird zur Zeit untersucht.^[25]

Der Prozeß der spontanen Selbstorganisation ist außerdem stark von den Parametern abhängig, die im Liganden verschlüsselt sind. So können bei Liganden vom Typ **6** (Schema 5) wegen sterischer Hinderung durch die 6,6'-Verbrückung keine oktaedrischen Metalle Platz finden, wenn drei Stränge an zwei Metalle gebunden werden sollen. Hingegen gäbe es bei einer 4,4'-Verbrückung keine sterische Hinderung. Wenn **6b** und **7** (Schema 5) in Gegenwart von Ni^{II} und Cu^I gemischt werden, bindet **6b** ausschließlich die Kupfer- und **7** ausschließlich die Nickelionen.^[19] In Gegenwart von Fe^{II}-Ionen bildet **7** eine noch komplexere Anordnung: Durch Selbstorganisation entsteht aus fünf der Bipyridinliganden und fünf Fe^{II}-Ionen mit einem Chloridion als Templat eine ringförmige Doppelhelix.^[26]



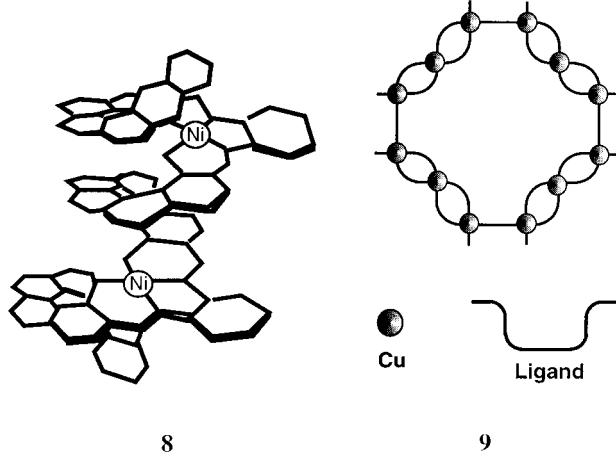
7

Schema 5. Die Oligopyridinliganden **6** und **7** organisieren sich in Gegenwart von Metallionen zu einer Vielfalt helicaler Strukturen.

cate weisen viele der Eigenschaften auf, die auch bei selbstorganisierten biologischen Systemen auftreten: Das Cu^I-Ion wird kooperativ gebunden, wobei die Oligoliganden selbstselektiv reagieren. Das bedeutet, daß aus einer Mischung der Liganden **6a–d** helixbildende Spezies selektiv nur einen

HIGHLIGHTS

Im Unterschied zu diesen Strategien haben Bell et al. einen etwas anderen Weg zur Bildung doppelhelicaler Strukturen gewählt.^[27] Anstatt die bevorzugte Koordination des Metallzentrums als Triebkraft für die Organisation zu nutzen, wurde eine Doppelhelix unter Berücksichtigung der geometrischen Präferenz des Liganden aufgebaut. Mit einem Heteroheliken, dem durch kovalente Bindungen bereits eine helicale Geometrie aufgezwungen wurde, konnte gezeigt werden, daß mit einem derartigen Liganden selbst Metallionen der 1. Hauptgruppe wie Natrium die Organisation von doppelhelicalen Übermolekülen kontrollieren können. Bei Zugabe von Natriumsalzen entstehen zwei Formen von Doppelhelices: In der einen schlingen sich zwei Helices um ein und in der anderen um zwei Metallionen. Katz et al. sind bei der Kombination von Metallionen und Helicenen einen Schritt weiter gegangen und haben ein Helicen gebaut, das an beiden Enden mit Salicylaldehydeinheiten functionalisiert wurde. Mit Nickelacetat und einem Phenylaminliganden entsteht das schöne, helicale, konjugierte Leiterpolymer 8^[28] (Schema 6). Die

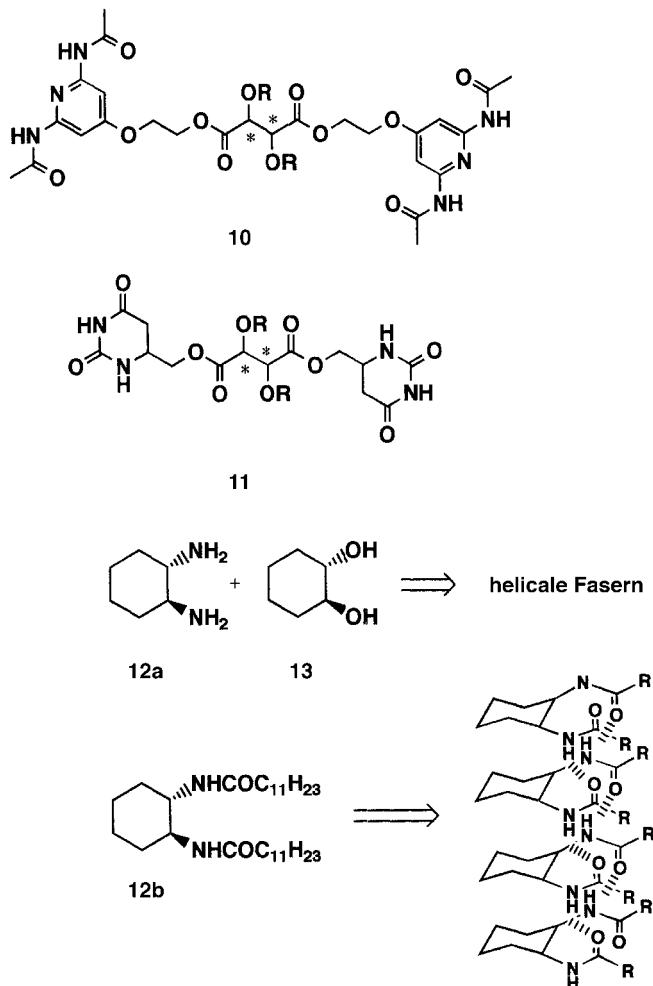


Schema 6. Salicylaldehyd-funktionalisierte Helicene komplexieren Nikkelionen unter Bildung einer helicalen, polymeren Anordnung (**8**) sowie schematische Darstellung des cyclischen Dodeca-Kupfer-Helicats **9** von Lehn et al., das sich spontan auf vorprogrammierte Weise bildet.

Planarität der „Nickel-Salophen“-Brücken führt nicht nur zu einem konjugierten System, sondern induziert die Schraubung des Polymers in nur eine Richtung.

Lehn hat kürzlich gezeigt, daß mit Hilfe molekularer Informationen, die in den Metall-Ligand-Komponenten kodiert sind, die spontane Selbstorganisation von noch komplexeren, helicalen Architekturen programmiert werden kann. Eines der neuesten Beispiele hierfür ist das nanocyclische zwölfkernige Cu-Helicat **9**^[29] (Schema 6). In dieser Verbindung führt die spontane Selbstorganisation von zwölf Cu-Ionen mit vier multifunktionellen Liganden in einem zweistufigen Prozeß zu einem spezifischen Koordinations-Nanomolekül.

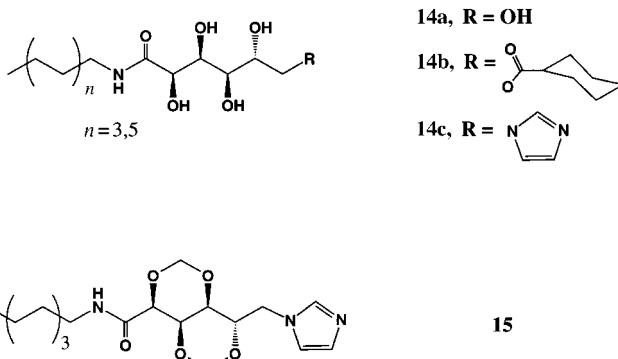
Viele weitere Versuche zur gezielten Synthese helicaler Nanoarchitekturen wurden unternommen. Die Uracil- und Pyridinderivate der Weinsäure, **10** und **11** (Schema 7), organisieren sich durch die Komplementarität der Basenpaare zu helicalen Überstrukturen. Die L-Weinsäure-Derivate geben rechtsgängige, die D-Derivate linksgängige Helices.^[30] Bei



Schema 7. Die chiralen Weinsäurederivate **10** und **11**, die sich selbst zu helicalen Architekturen organisieren. (R,R)- und (S,S)-Diaminocyclohexane **12a** bilden mit **13** helicale Strukturen. Cyclohexandiamid **12b** aggregiert über ein Netz aus H-Brücken zu Gelen, die aus helicalen Fasern bestehen.

einer Mischung aus L-Uracil- und D-Pyrimidinderivaten – oder einer aus D-Uracil- und L-Pyrimidinderivaten – entstehen keine helicalen Strukturen. Mischt man dagegen alle vier möglichen Komponenten, organisieren sich nur Einheiten mit kompatibler Konfiguration. Eine derartige Racematspaltung wurde auch bei der Aggregation von chiralen 1,2-Diaminocyclohexanen von Hanessian et al. beobachtet.^[31] Eine Mischung aus dem (R,R)- und dem (S,S)-Derivat von **12a** reagiert mit (S,S)-1,2-Cyclohexandiol **13** in äquimolarer Menge zu zwei dreifach helicalen, supramolekularen Strukturen (Schema 7). Das (S,S)-Diamin von **12a** bildet mit **13** eine homochirale, linksgängige Helix und das (R,R)-Diamin von **12a** analog eine heterochirale, rechtsgängige Helix. Hanabusa und Mitarbeiter haben das Packungsvermögen von trans-1,2-Diaminocyclohexan durch Bildung von Amiden langkettiger Carbonsäuren verändert:^[32] Das (R,R)- und das (S,S)-Enantiomer von **12b** gelieren in vielen Lösungsmitteln unter Bildung rechts- bzw. linksgängiger, helicaler Fasern mit einem Durchmesser von 40–70 nm. Sie sind eine Folge der kooperativen, chiralen Selbstorganisation.

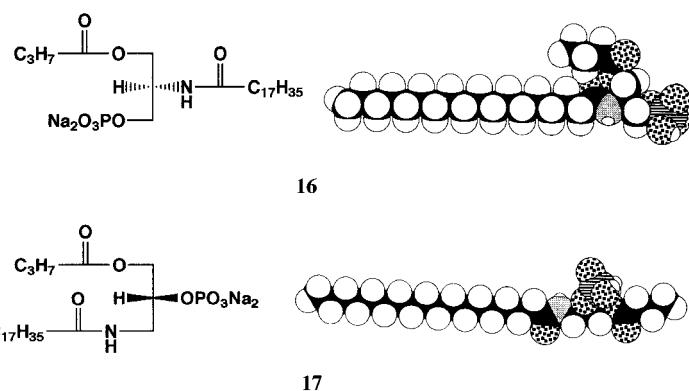
Molekulare Informationen auf der makroskopischen Ebene durch Selbstorganisationsprozesse auszudrücken, ist ein Thema von großem Interesse, da es zu einem tieferen Verständnis der von der Natur verwendeten Bauprinzipien führen kann. Besonders interessant ist die Organisation von oberflächenaktiven Verbindungen und Amphiphilen, da die Chiralität einzelner Moleküle durch die Bildung von Helices und verdrillten Doppelschichten in die Überstruktur übertragen werden kann. Bei der Untersuchung einer großen Vielfalt chiraler Amphiphile, die auf Aminosäuren (Glutamat,^[33] Alanin^[34]), Phospholipiden^[35] und Kohlenhydraten^[36] basieren, traten chirale Architekturen auf. Im Falle der Glutamatderivate hängt der Schraubungssinn der resultierenden Helix mit der Chiralität des Moleküls zusammen: Ein L-Derivat von Glutamat führt zu einer rechtsgängigen, das zugehörige D-Enantiomer zu einer linksgängigen Helix. Die im Molekül verschlüsselten Parameter werden hier auf makroskopischer Ebene „exprimiert“. Die Gruppen von Fuhrhop,^[36] Pfannemüller^[37] und O’Brien^[38] haben das Organisationsverhalten von chiralen Amphiphilen – insbesondere Gluconamiden – untersucht, die sich zu micellaren helicalen und multihelicalen Überstrukturen organisieren. Das *N-n*-Octyl-d-gluconamid **14a** (Schema 8) bildet seilförmige Ar-



Schema 8. *N-n*-Octyl-d-gluconamide **14** organisieren sich in vielen Lösungsmitteln zu komplexen, verflochtenen Architekturen, in denen die Chiralität der einfachen Baueinheiten auf makromolekularer Ebene zum Ausdruck kommt. Das geschützte Imidazolgluconamid **15** bildet in Gegenwart von Kupferionen in einer hierarchischen Folge von Selbstorganisationsprozessen einen nanometergroßen „molekularen Zopf“.

>chitekturen mit einem Verhältnis von Länge zu Breite von bis zu 104:1. Diese Strukturen bestehen vermutlich aus einer Helix aus sechs ineinander geflochtenen, micellaren Strängen.^[39] Wie in den Glutamaten bilden die reinen Enantiomere enantiomorphe Helices (d.h. im Falle des *N-n*-Octyl-d-gluconamids **14a** werden nur rechtsgängige Helices gebildet), während racemische Mischungen gemischt kristallisieren. Die Umsetzung molekularer Chiralität auf makroskopischer Ebene ist eine Folge von starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen und einer guten Packung der Alkylketten. Nolte und Mitarbeiter haben die Kopfgruppe dieser Gluconamide variiert (**14b**, **14c**) und festgestellt, daß sich die Moleküle sogar in organischen Lösungsmitteln zu Gele organisieren. Nähere Untersuchungen dieser Gele ergaben, daß sie aus wohldefinierten, mikrometergroßen, helicalen Fasern bestehen.^[40]

Der Prozeß der Selbstorganisation, der für die Bildung solcher hochkomplexer, nanomolekularer Architekturen erforderlich ist, besteht aus zahlreichen Prozessen, die in der Natur hierarchisch geordnet sind. Das modifizierte Gluconamid **15** (Schema 8), das eine Imidazol-Kopfgruppe enthält, wurde ebenfalls von Nolte et al. untersucht. Obwohl die H-Brückenbildenden OH-Gruppen geschützt wurden, organisiert sich dieses Molekül immer noch leicht selbst. In Gegenwart von Cu^{II}-Ionen bildet **15** einen 4:1-Ligand-Kupfer-Komplex, der in einem Selbstorganisationsprozeß eine Doppelschicht bildet, die sich ihrerseits stufenweise zu einem nanometergroßen, aus vier Strängen bestehenden „molekularen Zopf“ organisiert.^[40] Die Empfindlichkeit der resultierenden Architektur gegenüber der Molekülgeometrie wird anhand der Phospholipid-Analoga **16** und **17** (Schema 9)



Schema 9. Die Phospholipide **16** und **17** (rechts die entsprechenden Kalottenmodelle).

deutlich:^[41] Obwohl beide *R*-konfiguriert sind, sind sie strukturell verschieden, was zu großen Unterschieden in der Chiralität der resultierenden Strukturen führt. Das Phospholipid **16** gibt plättchenförmige Aggregate, **17** hingegen linksgängige, helicale Stränge mit einem Durchmesser von 22 nm, die sich zu großen, seilförmigen Architekturen organisieren (Abb. 1). Die Helicität ist eine Folge der Chiralität in den

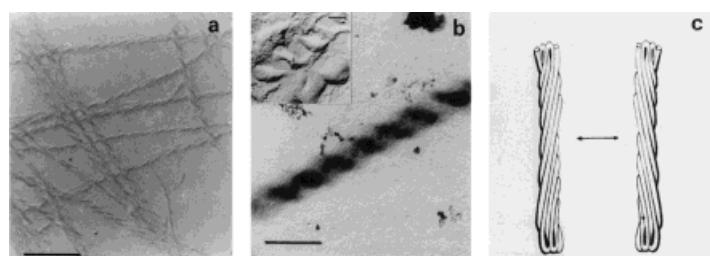


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der von **17** gebildeten Helices (2 Gew.-%) in Wasser (Balkenlänge 500 nm): a) linksgängige Helices (kontrastiert mit Pt), b) rechtsgängige Superhelix (kontrastiert mit Pt; Einschub: Aufnahme nach dem Einfrieren (freeze-fracturing)), c) schematische Darstellung superspiralierter DNA.

Moleküleinheiten sowie der spezifischen, komplementären intermolekularen Wechselwirkungen, so daß diese Informationen bis auf die makroskopische Ebene übertragen werden.

Moleköl **17** kann aufgrund seiner linearen Form dichter pakken, so daß die chirale Information des Moleküls bei der Selbstorganisation nicht verlorengeht. Die resultierenden Nanomoleküle lassen sich durch geringe Änderungen der Salzkonzentration oder des pH-Wertes beeinflussen, was zu einer Entspiralisierung der linksgängigen Helices und zur Bildung großer rechtsgängiger Superhelices führt – analog zur Bildung superspiralierter DNA.^[42]

Helicität kann in makromolekularen und supramolekularen Systemen durch eine Vielfalt von Methoden hervorgerufen werden. Es wurde gezeigt, daß das Prinzip der „molekularen Programmierung“ im Falle von Helicatstrukturen eine Folge der spontanen Selbstorganisation von z.B. helicalen Nanocyclen ist. Die Regeln zur Bildung helicaler, nanometergroßer Gebilde aus amphiphilen Baueinheiten sind hingegen viel komplexer und werden erst zur Zeit aufgeklärt. Um die Fähigkeiten der Natur zur Bildung komplexerer, helicaler Architekturen aus mehreren Komponenten genauer zu kopieren, ist eine hierarchische Folge von mehreren Selbstorganisationsprozessen vornötigen. Die ersten Schritte in diese Richtung werden zur Zeit unternommen. Es ist zu erwarten, daß diese helicalen Aggregate und Polymere interessante physikalische und Materialeigenschaften aufweisen, insbesondere für optische Geräte wie Materialien, die zirkular polarisiertes Licht emittieren können, und solche mit nichtlinearen optischen Eigenschaften.^[43] Das endgültige Ziel ist nicht nur die Nachahmung der Natur, sondern einen Schritt weiter zu gehen und Moleküle nicht nur zur gezielten Bildung von Architekturen, sondern auch definierter Funktionalitäten vorzuprogrammieren.

Stichwörter: Helicale Strukturen • Nanostrukturen • Polymere • Supramolekulare Chemie

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *14*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) J. S. Moore, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 777–787; c) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; d) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *ibid.* **1995**, *95*, 2725–2828.
- [2] a) W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 63–130; b) K. P. Meurer, F. Vögtle, *ibid.* **1985**, *127*, 1–76; c) L. Owens, C. Thilgen, F. Diederich, C. B. Knobler, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2757–2774.
- [3] a) G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Krytsakas, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765–766; b) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1931–1933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1845–1847.
- [4] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, *277*, 1793.
- [5] D. J. Williams, H. M. Colquhoun, C. A. O’Mahoney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1643–1644.
- [6] G. Wulff, *Angew. Chemie* **1989**, *101*, 22–38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 21–37, zit. Lit.
- [7] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 11–19.
- [8] F. Takei, Y. Koichi, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1634–1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1554–1556.
- [9] a) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1996**, *268*, 1861–1866; b) M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181–4182.
- [10] V. Percec, D. Schlüter, J. C. Ronda, G. Johansson, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1464–1472.
- [11] a) K. Jung, V. Abetz, R. Stadler, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1076–1078; b) M. Moller, J. P. Spatz, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **1997**, *2*, 177–187.
- [12] a) B. M. V. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4908–4909; b) M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 385–387.
- [13] a) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1509–11; b) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Sisido, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6810–6813.
- [14] Siehe auch: R. Fiesel, J. Huber, H. Scherf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2232–2234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2111–2113.
- [15] K. Nozaki, T. Terakawa, H. Takaya, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 138–140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, Nr. 1/2.
- [16] a) Aktuelle Übersicht über Helicate: A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 16; b) E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1450–1451.
- [17] a) G. Weber, W. Saenger, F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 234–235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 226–227; b) G. Weber, W. Saenger, *ibid.* **1979**, *91*, 237–238 bzw. **1979**, *18*, 227–228.
- [18] J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *30*, 1095–1096.
- [19] R. Kramer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398.
- [20] a) U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339–342; b) B. Schoentjes, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1–12.
- [21] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843–1852.
- [22] N. C. Fletcher, F. R. Keene, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1113–1121.
- [23] a) C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *30*, 1830–1833; b) zur Kontrolle der Kopf-Kopf-/Kopf-Schwanz-Organisation siehe E. C. Constable, F. R. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1996**, 933–934.
- [24] a) C. Piquet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451; b) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059.
- [25] C. Piquet, J.-C. Bunzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8197–8206.
- [26] B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1887–1890; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [27] T. W. Bell, H. Jousselin, *Nature* **1994**, *367*, 441–444.
- [28] Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2230–2232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2109–2111.
- [29] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99–104.
- [30] T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 163–167.
- [31] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4495–4496.
- [32] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2086–2090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1949–1951.
- [33] a) T. Kunitake, N. Nakashima, S. Hayashida, K. Yonemuri, *Chem. Lett.* **1979**, 1413–1416; b) D. G. Rhodes, D. A. Frankel, T. Kuo, D. F. O’Brien, *Langmuir* **1994**, *10*, 267–75.
- [34] T. Kunitake, N. Nakashima, K. Morimitsu, *Chem. Lett.* **1980**, 1347–1350.
- [35] P. Yager, P. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 371–381.
- [36] J.-H. Fuhrhop, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565–1582.
- [37] B. Pfannmüller, W. Welte, *Chem. Phys. Lipids* **1985**, *37*, 227–240.
- [38] D. A. Frankel, D. F. O’Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10057–10070.
- [39] „Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach“; J.-H. Fuhrhop, J. Koning, *Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge (Großbritannien), **1994**.

- [40] a) R. J. H. Hafkamp, B. P. A. Kokke, I. M. Danke, H. P. M. Geurts, A. E. Rowan, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1997**, 545–546; b) R. J. H. Hafkamp, Dissertation, University of Nijmegen (Niederlande), **1996**.
- [41] a) A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, J. N. H. Reek, B. Zwanenburg, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 291–304; b) N. A. J. M. Sommerdijk, P. J. J. A. Buynsters, A. M. A. Pistorius, M. Wang, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1941–1942; c) N. A. J. M. Sommerdijk, P. J. J. A. Buynsters, H. Akdemir, D. G. Geurts, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 126.
- [42] Z. Reich, L. Zaidman, S. B. Gutman, T. Arad, A. Minski, *Biochem.* **1994**, *33*, 14177–14184.
- [43] M. Kauranen, T. Verbiest, C. Bouttoon, M. N. Teerenstra, K. Clays, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, A. Persoons, *Science* **1995**, *270*, 966–969.

Konjugierte π -Systeme mit schweren Hauptgruppenelementen – ein neutrales stabiles Silaaren und das erste Tetrasilabutadien**

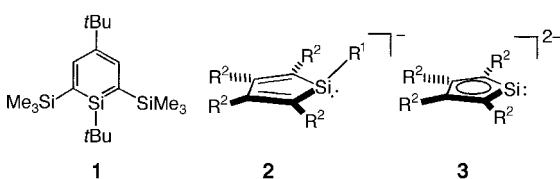
Thomas Müller*

Die Frage nach Konjugation und Aromatizität in siliciumorganischen Verbindungen hat in neuerer Zeit erhebliches Interesse gefunden. Kontrovers wurde beispielsweise der Einfluß cyclischer Konjugation auf die Stabilität von Aminosilylenen diskutiert.^[1] Selbst einfache, stabile neutrale Silaarene wie Derivate des Silabenzols waren bis vor kurzem unbekannt. Dies steht im Gegensatz zu den Erfolgen bei der Synthese von kinetisch stabilisierten Silenen und 1-Silaallen.^[2] Zudem sagen Berechnungen für Silabenzol eine Resonanzstabilisierung voraus, die etwa 75 % der von Benzol beträgt.^[3] Grundlegende Arbeiten zeigen, daß Silaarene in der Matrix bei tiefen Temperaturen oder in der Gasphase als kurzlebige Teilchen erzeugt und durch IR-, UV- oder PE-Spektroskopie charakterisiert werden können.^[4] Keine dieser Verbindungen konnte allerdings in Lösung untersucht oder gar in Substanz isoliert werden. Märkl und Mitarbeiter^[5] zeigten die außerordentliche Reaktivität von Silaarenen auf. Selbst das mit sperrigen Resten substituierte Silabenzol **1** ist bei -100°C nur begrenzt stabil.

Erfolgreicher war dagegen in den letzten Jahren die Suche nach anionischen Silaarenen. So berichteten die Gruppen um Boudjouk, Don Tilley und West^[6] über die Synthese der zum Cyclopentadienylanion analogen Verbindungen **2** und der

Dianionen **3**. Überraschenderweise sind in den Anionen **2** die Siliciumatome pyramidalisiert und die C-C-Doppelbindungen lokalisiert. Eine cyclische Konjugation scheint demnach hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Dianionen **3** – gen delokalisierte π -Elektronensysteme mit weitgehend ausgeglichenen C-C-Bindungslängen. Die Siliciumatome in **3** sind dabei im Vergleich zu tetrakoordinierten Siliciumatomen stark entschirmt ($\delta^{29}\text{Si} = 64$). Ab-initio-Berechnungen für **3** ($\text{R}^2 = \text{H}$) und für seine höheren Homologen ergeben eine erhebliche Resonanzstabilisierung, und die berechneten magnetischen Eigenschaften belegen einen aromatischen Ringstrom.^[6c, d, 7]

Ein weiterer Höhepunkt der experimentellen und theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen, neutralen Silaarens durch die Arbeitsgruppe um Tokito und Okazaki. Hier war, wie so oft in der Chemie des niedervalenten Siliciums, der Schutz der Zielverbindung vor bimolekularen Folgereaktionen der Schlüssel zum Erfolg: Das die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt) tragende 2-Tbt-2-silanaphthalin **4** konnte durch HBr-Eliminierung in Hexan hergestellt werden [Gl. (a)]. Es wurde in 80 %

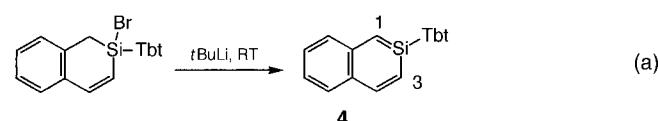


$\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}, \text{R}_3\text{Si}; \text{R}^2 = \text{Me, Et, Ph}$

[*] Dr. T. Müller

Fachinstitut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Humboldt Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Telefax: Int. +30/20936966
E-mail: h0443afs@joker.rz.hu-berlin.de

[**] Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.



Ausbeute als farbloses, kristallines Pulver isoliert.^[8] Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung sichert zwar ihre molekulare Struktur und beweist die planare Umgebung des Siliciums, kann aber aufgrund starker Fehlordnungen des 2-Silanaphthalinrings nicht zur Diskussion struktureller Feinheiten herangezogen werden. Die spektroskopischen Daten sind allerdings eindeutig. Die Lage des $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signals bei $\delta = 87.4$ ist charakteristisch für sp^2 -hybridisierte Siliciumatome in Silenen und stimmt gut mit für substituierte 2-Silanaphthaline berechneten Verschiebungen überein (z. B.: $\delta = 94.3$ für 2-Phenyl-2-silanaphthalin, dessen Phenylsubstituent für die Rechnung in Analogie zum Tbt-Rest in **4** senkrecht zur Naphthalinebene fixiert wurde). Eindeutig ist