

# Selbstkomplementäre Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive als funktionales Prinzip: von dimeren Übermolekülen zu supramolekularen Polymeren

Carsten Schmuck\* und Wolfgang Wienand

Die Selbstassoziation einzelner Moleküle kann zur Bildung von hochkomplexen supramolekularen Assoziaten führen. Verwendet man ausschließlich auf Wasserstoffbrücken basierende Bindungsmotive, so ist für eine effektive Assoziation in Lösung allerdings die Kombination mehrerer dieser im einzelnen schwachen Wechselwirkungen in einem Bindungsmuster notwendig. Mit vier Wasserstoffbrücken in linearer Anordnung entstehen so zumindest in Chloroform sehr effizient selbstassoziiierende Systeme. Neben der physikalisch-organischen Charakterisierung solcher Assoziante und derjenigen Faktoren, die ihre Stabilität beeinflussen, bieten multiple Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive nun auch erstmals die Möglichkeit, im Bereich der Materialwissenschaften supramolekulare Polymere durch die Selbstassoziation selbstkomplementärer Monomere zu erhalten. Da die Bildung nichtkovalenter Wechselwirkungen reversibel und ihre Stärke entscheidend abhängig von den äußeren Bedingungen (z.B. Lösungsmittel, Temperatur) ist, ermöglicht dies die gezielte Beeinflussung der makroskopischen Eigenschaften derartiger Polymere durch Veränderungen der Umgebungsbedingungen; ein erster Schritt hin zu intelligenten Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ist damit getan.

isolierte Molekül hinaus zu erheblichen Veränderungen der mikro- und makroskopischen Eigenschaften der resultierenden Molekülverbände führen.<sup>[3]</sup> Anders jedoch als bei der kovalenten Bindung – die, einmal geknüpft, unter Normalbedingungen beständig ist und nur unter hohem Energieaufwand wieder gebrochen werden kann – ist die Bildung einer Wasserstoffbrücke reversibel und ihre Stärke entscheidend von der Umgebung (z.B. Lösungsmittel, Temperatur) abhängig. Dies ermöglicht die gezielte Beeinflussung der durch die Wasserstoffbrücken vermittelten physikalischen Eigenschaften supramolekularer Assoziante<sup>[4]</sup> durch eine Veränderung der Umgebungsbedingungen. Der entscheidende Nachteil von Wasserstoffbrücken liegt in ihrer nur geringen Stärke; je polarer das umgebende Medium ist, desto schwächer werden die Wasserstoffbrücken aufgrund der zunehmenden konkurrierenden Solvation von Donor- und Acceptorstellen durch Lösungsmittelmoleküle.<sup>[5]</sup> Eine einzelne Wasserstoffbrücke hat nur in unpolar-aprotischer Umgebung (Hexan, Toluol) eine nennenswerte Bindungsstärke. Durch die geschickte Kombination mehrerer solcher im einzelnen schwacher Wechselwirkungen in Bindungsmotiven mit multiplen Wasserstoffbrücken lassen sich jedoch stabile supramolekulare Assoziante auch in polarerer Lösung (Chloroform, Acetonitril) verwirklichen.<sup>[6]</sup>

Neben den seit langem bekannten Selbstassoziationen von Molekülen mit zentrosymmetrischer AD-DA-Anordnung (A = Wasserstoffbrücken-Acceptor, D = Wasserstoffbrücken-Donor) wurden insbesondere durch die Arbeitsgruppen von Whitesides,<sup>[7]</sup> Zimmerman<sup>[8]</sup> und Meijer<sup>[9]</sup> stabile Drei-Wasserstoffbrücken-vermittelte supramolekulare Komplexe ausgiebig untersucht. Da Assoziationsprozesse auf Basis von drei Wasserstoffbrücken immer nur für Heterodimerisierungsprozesse genutzt werden können und somit die Synthese zweier unterschiedlicher, genau aufeinander abgestimmter Moleküle notwendig wird, richteten sich weitere Forschungsaktivitäten in den letzten Jahren verstärkt auf den Entwurf von Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiven; neben mehreren nur zur Heterodimerbildung befähigten Kombinationen<sup>[10]</sup> sind dabei auch die zur Selbstaggregation befähigten Systeme ADAD-DADA und AADD-DDAA möglich.<sup>[8]</sup> Die zusätzliche Wasserstoffbrücke lässt darüber hinaus eine nochmals deutlich stärkere Assoziation als bei den bereits bekannten Drei-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiven erwarten.<sup>[11]</sup>

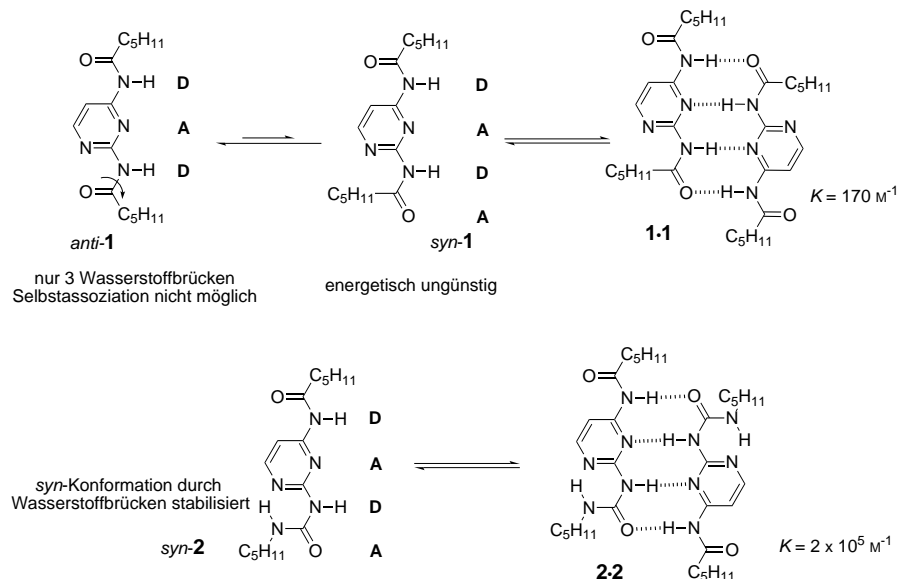
## 1. Einleitung

Aufgrund ihrer Spezifität und Direktionalität kommt Wasserstoffbrücken<sup>[1]</sup> eine entscheidende Rolle bei der Festlegung der räumlichen Struktur chemischer und biologischer Systeme zu.<sup>[2]</sup> Insbesondere durch Kombination mehrerer Wasserstoffbrücken und im Zusammenspiel mit anderen nichtkovalenten Bindungskräften wie ionischen oder hydrophoben Wechselwirkungen kann ihre Bildung auch über das

[\*] Dr. C. Schmuck, Dipl.-Chem. W. Wienand  
Institut für Organische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)  
Fax: (+49) 221-470-5102  
E-mail: carsten.schmuck@uni-koeln.de

## 2. Das ADAD-Bindungsmotiv

Als ersten gelang es Meijer und Mitarbeitern, durch Acylierung von Diaminotriazinen und Diaminopyrimidinen Moleküle mit einer selbstkomplementären ADAD-Anordnung herzustellen (Schema 1).<sup>[12]</sup> Kristallstrukturuntersuchungen dieser Verbindungen bestätigten das Vorliegen zentrosymmetrischer Dimere mit dem gewünschten ADAD-DADA-Bindungsmuster. Auch in Chloroform gelöst zeigten diese Verbindungen ausgeprägte Selbstassoziation. Die quantitative Auswertung der durch die Dimerisierung hervorgerufenen Tieffeldverschiebungen der NH-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum oder der Verschiebungen der NH-Streckschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen im IR-Spektrum ermöglichte die experimentelle Bestimmung der Bindungskonstanten.<sup>[13]</sup> Dabei zeigte sich, dass diese neuen Bindungsmotive mit vier Wasserstoffbrücken mit Assoziationskonstanten von bis zu 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> in CDCl<sub>3</sub> in der Tat deutlich stabiler sind als die zuvor untersuchten DAD-ADA-Bindungsmotive ( $K \approx 10^2 - 10^3$  M<sup>-1</sup>).<sup>[8]</sup> Deutlich wurde dabei auch der entscheidende Einfluss der konformativen Flexibilität der Moleküle auf die Stabilität der Komplexe. Eine Selbstassoziation kann nur dann auftreten, wenn alle Wasserstoffbrücken-Donoren und -Acceptoren in einer Reihe angeordnet sind und in dieselbe Richtung weisen, um so tatsächlich das gewünschte ADAD-„Gesicht“ nach außen zu präsentieren (Schema 1). Hierzu ist in den von Meijer entwickelten heterocyclischen Verbindungen eine *syn*-Anordnung der Amidgruppe notwendig. Im Falle der einfach acylierten Derivate **1** muss sich das Molekül daher erst unter Energieaufwand von der bevorzugten *anti*- in die *syn*-Anordnung umwandeln,<sup>[14]</sup> bevor eine Selbstassoziation auftreten kann. Die beobachtete Gesamtbindungsenergie für den Dimerisierungsprozess verringert sich daher um den für diese Konformationsänderung zu zahlenden energetischen „Preis“. Bei den Harnstoff-Derivaten **2** wird die *syn*-Konformation der Amidbindung bereits im isolierten Molekül durch eine intramolekulare Wasserstoff-



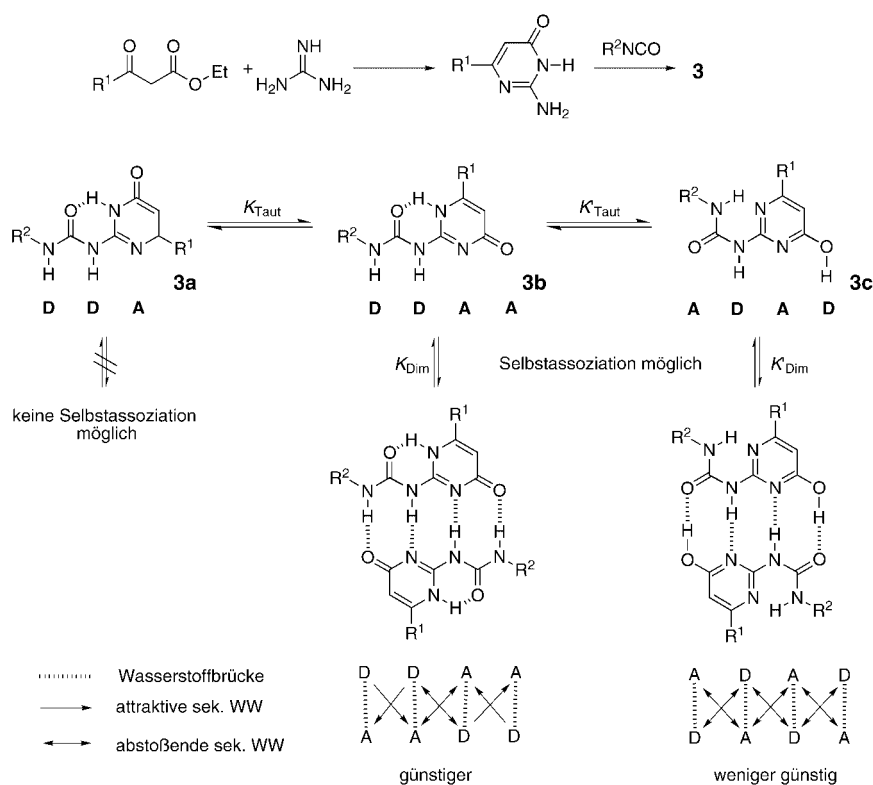
Schema 1. Diacylpyrimidine **1** und Ureidoacylpyrimidine **2** als ADAD-Bindungsmotive nach Meijer et al.

brücke zwischen dem äußeren Ureido- und dem Ring-Stickstoffatom stabilisiert. Durch diese Präorganisation des Moleküls kann die Dimerisierung somit stattfinden, ohne dass eine vorherige Konformationsänderung notwendig wäre. Die resultierenden Bindungskonstanten sind entsprechend deutlich größer.

## 3. Das AADD-Bindungsmotiv

Noch effizientere Selbstassoziationsprozesse sind einer Überlegung von Jørgensen et al. zufolge für Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive des Typs AADD-DDAA zu erwarten.<sup>[15]</sup> Dies lässt sich durch so genannte sekundäre elektrostatische Wechselwirkungen erklären, die neben den primär auftretenden Wasserstoffbrücken ebenfalls einen Einfluss auf die Komplexstabilität ausüben. Partialnegative Ladungsanhäufungen, wie sie beispielsweise Carbonyl-Sauerstoffatome darstellen, werden elektrostatisch von ebensolchen räumlich benachbarten negativen Ladungsanhäufungen abgestoßen, während sich die Nachbarschaft partialpositiver Gruppen wie Imino-Protonen günstig auf die Komplexstabilität auswirkt. Demnach weist das ADAD-DADA-Bindungsmotiv neben den vier primären Wasserstoffbrücken sechs repulsive sekundäre Wechselwirkungen auf, während sich für die AADD-DDAA-Anordnung derer nur zwei finden. Zusätzlich treten hier noch vier attraktive sekundäre elektrostatische Wechselwirkungen auf, sodass für dieses Bindungsmuster höhere Assoziationskonstanten zu erwarten sind (Schema 2).

In der Tat gelang es Meijer et al., ebensolche AADD-Anordnungen mit den leicht zugänglichen 2-Ureido-4-pyrimidonen **3** zu verwirklichen (Schema 2).<sup>[16]</sup> Allerdings wird das Studium der Selbstassoziation hier durch das Auftreten eines komplexen Tautomerengleichgewichts erschwert: Die Ureidopyrimidone können in zwei verschiedenen Lactam-Formen **3a** und **3b** sowie in der aromatisch stabilisierten 4-Pyrimidinol-Form **3c** vorliegen, wobei das 6[1H]-Pyrimidon-Tautomer **3a** das stabilste ist. Als Folge der unterschiedlichen Anordnungen der Wasserstoffbrücken-Donor- und -Acceptorpositionen in den jeweiligen tautomeren Formen ist aber nur für die 4[1H]-Pyrimidon-Form **3b** und das Pyrimidinol **3c** die Bildung von selbstassoziierten Dimeren zu erwarten: Im Falle der 4[1H]-Pyrimidone **3b** haben die Dimere das gewünschte AADD-DDAA-Bindungsmuster, bei den Pyrimidinolen **3c** kommt es hingegen nur zu einer weniger stabilen DADA-ADAD-Anordnung. Wie ausführliche NMR-Studien gezeigt haben, findet man in Lösung in der Tat komplexe Mischungen sowohl der drei monomeren Tautomere als auch der beiden möglichen Dimere, wobei die Gleichgewichtslage stark von der Polarität des Lösungsmittels, der Konzentration und den in Posi-



Schema 2. Synthese der 2-Ureido-4-pyrimidone **3** (oben) und die in Lösung beobachteten Tautomer- und Dimerengleichgewichte (unten).

tion 6 am Pyrimidin-Ring vorhandenen Substituenten abhängig ist. Zwar ließ sich für einzelne Verbindungen sowohl der Pyrimidinon- als auch der Pyrimidinol-Reihe durch Röntgenkristallstrukturanalysen sowohl die 1:1-Stöchiometrie der Komplexe als auch das auf Wasserstoffbrücken basierende DDAA-AADD- bzw. ADAD-DADA-Bindungsmuster eindeutig nachweisen, jedoch liegen die Assoziationskonstanten in  $\text{CDCl}_3$  zu hoch, als dass sie noch durch  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungsexperimente bestimmbar wären. Stattdessen konnten

Meijer et al. lediglich untere Grenzen für die Dimerisierung des ADAD-Pyrimidinol-Motivs **3c** von  $K \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$  und für das AADD-Pyrimidinol-Motiv **3b** von  $K \approx 10^6 \text{ M}^{-1}$  angeben.<sup>[16]</sup>

Um die tatsächlich auftretenden Dimerisierungskonstanten experimentell zugänglich zu machen, griff die Arbeitsgruppe um Meijer auf eine indirekte Methode zurück, die Excimer-Fluoreszenzspektroskopie.<sup>[17]</sup> Dabei wurden am äußeren Harnstoff-Stickstoffatom von ausschließlich in der tautomeren Form **3b** vorliegenden 6-alkylsubstituierten Pyrimidonen über eine aliphatische Kette fluorophore Pyren-Einheiten angebracht. Bei der nachfolgenden Dimerisierung der Ureidopyrimidone kommt es dann zur Bildung von Excimer-Homodimeren der beiden Pyren-Einheiten mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ , die gegenüber der des isolierten Pyrens ( $\lambda_{\text{max}} = 372 - 399 \text{ nm}$ ) signifikant bathochrom verschoben ist. Die Intensität dieser Fluoreszenzemissionsbande bei  $478 \text{ nm}$  kann somit als Indikator für das Ausmaß des Assoziationsprozesses herangezogen werden (Abbildung 1).

Da es sich bei Pyren um einen sehr starken Fluorophor handelt, ist eine Detektion auch bei deutlich geringeren Konzentrationen möglich, als sie für ein NMR-Verdünnungsexperiment notwendig sind. Aus diesen Daten konnten Meijer et al. für **3b** eine Dimerisierungskonstante für das AADD-Bindungsmotiv von  $K = 6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$  bestimmen, die noch deutlich über der aus den NMR-Titrationsexperimenten abgeleiteten Untergrenze liegt. Einen analogen Wert von  $K = 10^7 \text{ M}^{-1}$  ermittelten Zimmerman und Mitarbeiter für das von ihnen entwickelte AADD-Bindungsmotiv **4**.<sup>[18]</sup> Anders als bei den Meijerschen Harnstoff-Pyrimidonen

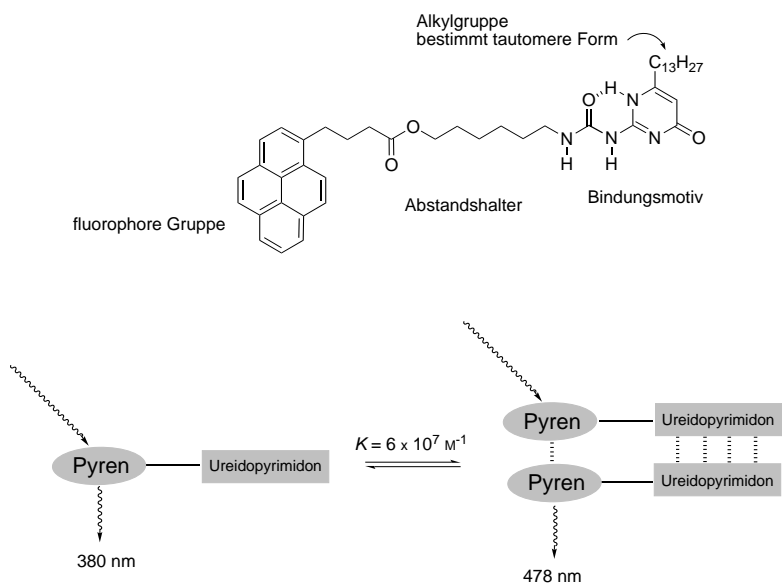
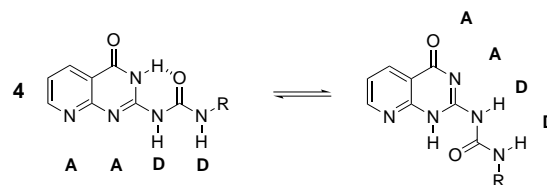


Abbildung 1. Bestimmung der Dimerisierungskonstante von Verbindungen des Typs **3** mittels Excimer-Fluoreszenzspektroskopie eines pyrensubstituierten Derivats.

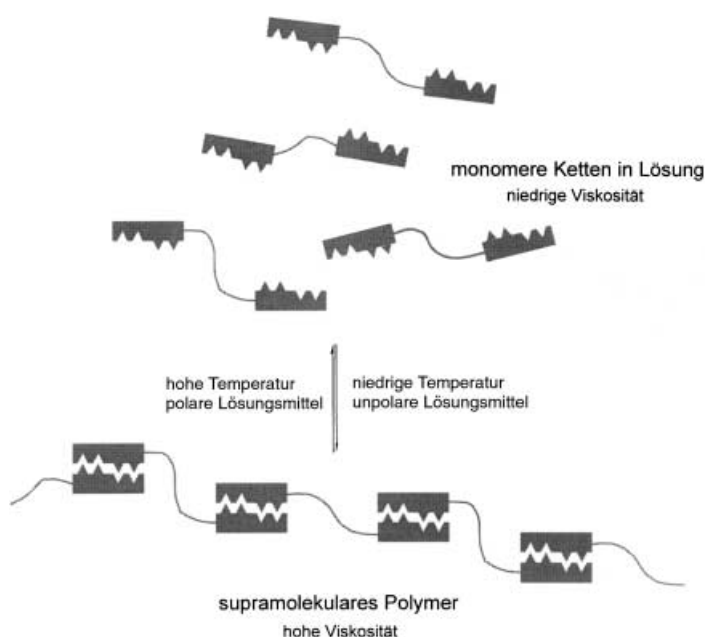


**3** wird die Dimerisierung hier nicht durch ein Tautomerengleichgewicht erschwert, da alle Tautomere von **4** ein AADD-Bindungsmotiv aufweisen und somit zur Selbstassoziation befähigt sind.<sup>[19]</sup>

#### 4. Lineare supramolekulare Polymere

Die extrem effektive Selbstassoziation derartiger AADD-Bindungsmotive in Chloroform bietet nun die Möglichkeit, diese auch gezielt zur Steuerung der makroskopischen physikalischen Eigenschaften

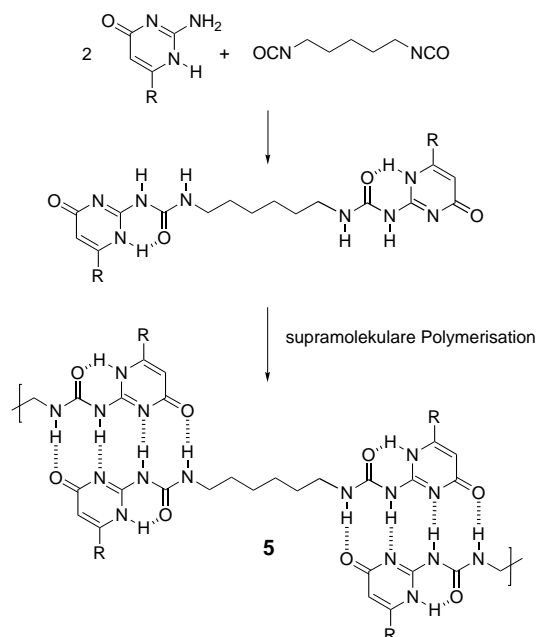
größerer Molekülverbände einzusetzen.<sup>[20]</sup> So eröffnet sich durch Anknüpfung mehrerer dieser Bindungsmotive an Oligomer- und Polymerketten eine Anwendung im Bereich der Polymerchemie und Materialforschung. In Chloroformlösung kommt es bei den resultierenden „Janus-Molekülen“ wiederum zu einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen diesen Einheiten, die in diesem Fall aber über die einfache Dimerisierung zweier Bindungsmotive hinaus zu einer supra-molekularen linearen Polymerisation, einer Art „Supra-Polymerisation“ führt (Schema 3).<sup>[21]</sup> Im Unterschied zu klassischen Polymeren, bei denen die einzelnen makromolekularen



Schema 3. Supra-Polymerisation bifunktioneller Janus-Moleküle.

Ketten aus kovalent und damit irreversibel miteinander verbundenen Monomerbausteinen aufgebaut sind, erhält man auf diese Weise supramolekulare Polymere, die erst durch die Selbstassoziation der Kopfgruppen untereinander Polymereigenschaften entfalten.<sup>[4, 22, 23]</sup> Die Verwendung schwacher, reversibler Wasserstoffbrücken zur Verknüpfung der einzelnen Ketten bedeutet zudem einen ersten Schritt in Richtung „intelligenter“, schaltbarer Polymere, da die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Polymerbausteinen von der Umgebung abhängt und sich folglich durch Veränderung der äußeren Bedingungen wie Lösungsmittel, pH-Wert oder Temperatur steuern lässt.

Das erste nach diesem Konzept von Meijer entwickelte „reversible“ Polymer, **5**,<sup>[24]</sup> das durch die Selbstaggregation von an beiden Enden mit Ureidopyrimidon versehenen Alkylketten entsteht (Schema 4), hat z. B. in Chloroformlösung einen Assoziationsgrad von über 500.<sup>[25, 26]</sup> Diese Lösungen sind hochviskos und weisen alle Eigenschaften von Lösungen klassischer Polymere auf. Bemerkenswert ist allerdings die gegenüber klassischen Polymerlösungen starke Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Dies lässt sich mit dem Einfluss der Temperatur auf die Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen einzelnen Ureidopyrimidon unterschiedlicher Ketten erklären. Werden die Wasser-

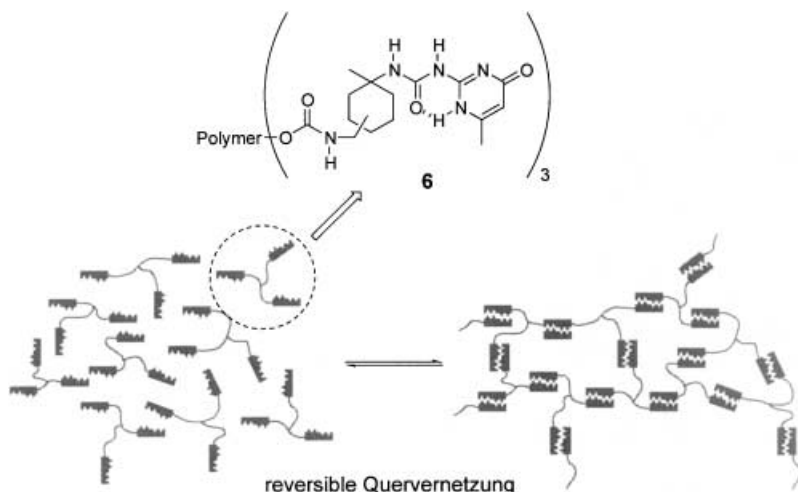


Schema 4. Synthese des ersten supramolekularen Homopolymers (**5**).

stoffbrücken durch thermische Bewegung geschwächt und schließlich ganz aufgehoben, verhält sich das Material so, als bestünde es aus den entsprechenden Monomeren, und wird entsprechend dünnflüssiger. Sinkt die Temperatur, so treten wieder die Eigenschaften eines polymeren Materials in den Vordergrund. Ein ähnlicher Einfluss wurde auch bei Zugabe von polar-protischen Lösungsmitteln beobachtet, die zum Aufbrechen der Wasserstoffbrücken führten; so bewirkt die Zugabe geringer Mengen Trifluoressigsäure eine drastische Abnahme der Viskosität.

## 5. Nichtkovalent quervernetzte Polymere

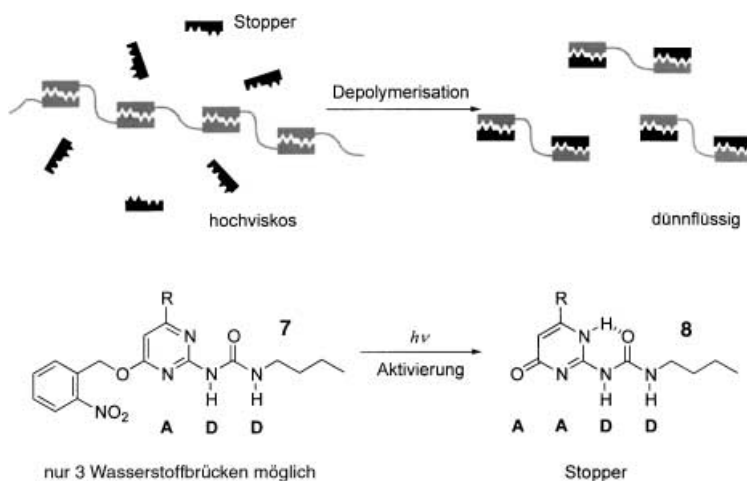
Natürlich lassen sich auch mehr als zwei selbstkomplementäre Ureidopyrimidon-Einheiten in ein Molekül einbauen. Man erhält dann supramolekulare 3D-Netzwerke des Typs **6** (Schema 5), die völlig andere Eigenschaften entfalten als konventionelle kovalent-quervernetzte Polymere. Mit zunehmender Quervernetzung geht das Material von einer viskosen Flüssigkeit in einen kautschukartig-elastischen Zustand über. Bei klassischen Polymeren ist die strukturelle Zusammensetzung häufig nicht genau definiert, das Ausmaß der Quervernetzung – und damit eine wesentliche Bestimmungsgröße für die Eigenschaften des Materials – kann in der Regel nur grob über die Variation der Polymerisationsbedingungen (z. B. Katalysatorkonzentration, Additive) gesteuert werden.<sup>[27]</sup> Einmal geküpft, sind die Quervernetzungen irreversibel. Dies führt zur Einfrierung eines kinetisch bedingten Polymerisationszustandes. Das gebildete Material enthält daher häufig Strukturdefekte wie nicht abreagierte funktionelle Gruppen, die die Materialeigenschaften ungünstig beeinflussen. Dieses Problem tritt bei reversibel quervernetzten Polymeren nicht auf. Da sich die Wasserstoffbrücken ständig lösen und wieder neu bilden, befindet sich ein solches Polymer immer nahe dem thermodynamischen Grundzustand. Somit ist die Dichte der Quervernetzungen höher, und



Schema 5. Reversibel dreidimensional quervernetzte supramolekulare Polymere.

das Material wird steifer. Bei Materialdefekten aufgrund äußerer Beanspruchung, die zu einem Aufbrechen von Quervernetzungen führt, kann es zudem zu einer Reorganisation und somit zu einer Art „Selbstheilung“ des Polymers kommen.

Diese Reversibilität der Polymerisation zeigt sich eindrucksvoll bei der Zugabe eines monofunktionellen Ureidopyrimidon-Stoppers **8** zu den hochviskosen Lösungen der bifunktionellen Janus-Moleküle **5** (Schema 6).<sup>[25]</sup> Der Stopper führt durch konkurrierende Assoziation mit den Kopfgruppen zu einem Aufbrechen der Polymerketten und somit zu einer raschen Depolymerisation. Die Viskosität der Lösung nimmt mit zunehmender Konzentration des Stoppers **8** drastisch ab. Maskiert man die Stopper wie in **7** mit einem photolabilen Nitrobenzylether, so lässt sich diese Depolymerisation photochemisch von außen initiieren.<sup>[28]</sup> Der maskierte Stopper vermag mit seinem Drei-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv keine ausreichend stabilen Dimere mit den Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiven der Kettenenden zu bilden und kann daher nicht mit der Polymerisation

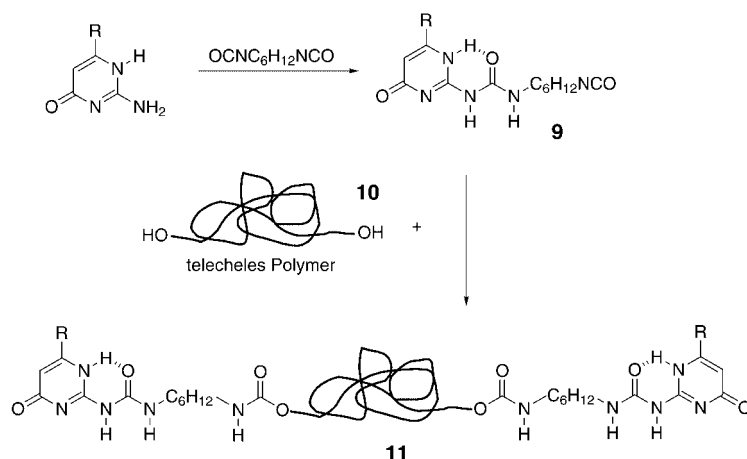


Schema 6. Depolymerisation der supramolekularen Polymere durch Zugabe monofunktioneller Stopper-Moleküle **8** (oben), die sich auch photochemisch aus geeigneten inaktiven Vorstufen **7** freisetzen lassen (unten).

konkurrieren. Bestrahlung führt unter Abspaltung der Nitrobenzyl-Schutzgruppe zur Freisetzung der vierten Wasserstoffbrücken-Bindungsstelle, der Carbonylgruppe des Pyrimidon-Ringes: Der Stopper ist nun aktiviert und kann eine Depolymerisation einleiten. Leider ist dieser Prozess bisher nicht umkehrbar, sodass ein photochemisches Schalten im eigentlichen Sinne bisher noch nicht möglich ist.

## 6. Endgruppen-modifizierte telechele Polymere

Neue Materialien mit interessanten makroskopischen Eigenschaften ergeben sich auch durch die Anknüpfung des Ureidopyrimidon-Bindungsmotivs an Polysiloxan-Oligomere oder telechele<sup>[29]</sup> Polymerketten auf Polyethylen/butylen-, Polyether-, Polycarbonat- oder Polyester-Basis.<sup>[30]</sup> Hierzu entwickelten Meijer et al. eine generelle, auch in großem Maßstab durchführbare Synthesestrategie auf Grundlage von *N*-Ureidoalkylisocyanaten **9** (Schema 7). Die Umsetzung der Isocyanatgruppe mit geeigneten Nucleophilen



Schema 7. Generelle Synthesestrategie zur Endgruppenmodifizierung telecheler Polymere mit selbstassoziiierenden Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiven.

wie Hydroxy- oder Aminofunktionen, die die Endgruppen der klassischen telechelen Polymerketten **10** bilden, führt in guten Ausbeuten zu den jeweiligen supramolekularen Polymerbausteinen **11**. Alternativ lassen sich, wie kürzlich von Coates et al. gezeigt werden konnte, alkenylsubstituierte Ureidopyrimidone auch direkt als Monomerbausteine bei der Copolymerisation mit einfachen Alkenen unter Ziegler-Natta-Bedingungen einsetzen.<sup>[31]</sup>

Im Unterschied zu den unmodifizierten Polymeren weisen derartige Hybridmaterialien aufgrund ihres durch die Selbstassoziation erhöhten „virtuellen“ Molekulargewichts verbesserte Eigenschaften auf.<sup>[32]</sup> Die Endgruppen-Funktionalisierung eines hochpolymeren Ethylen-Butylen-Copolymerisats beispielsweise resultierte in einer bereits makroskopisch beobachtbaren drastischen Änderung der Materialeigenschaften:<sup>[30]</sup> Während das dihydroxyfunktionalisierte Polyethylen/butylen eine viskose Flüssigkeit darstellt, bildet das Ureidopyrimidon-

modifizierte Polymer aufgrund der zusätzlichen supramolekularen Vernetzung der einzelnen Polymerknäuel einen elastischen Feststoff (Abbildung 2).

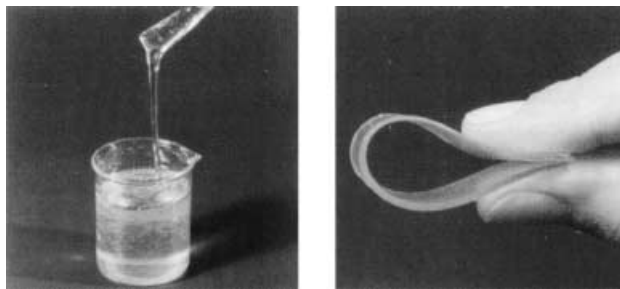


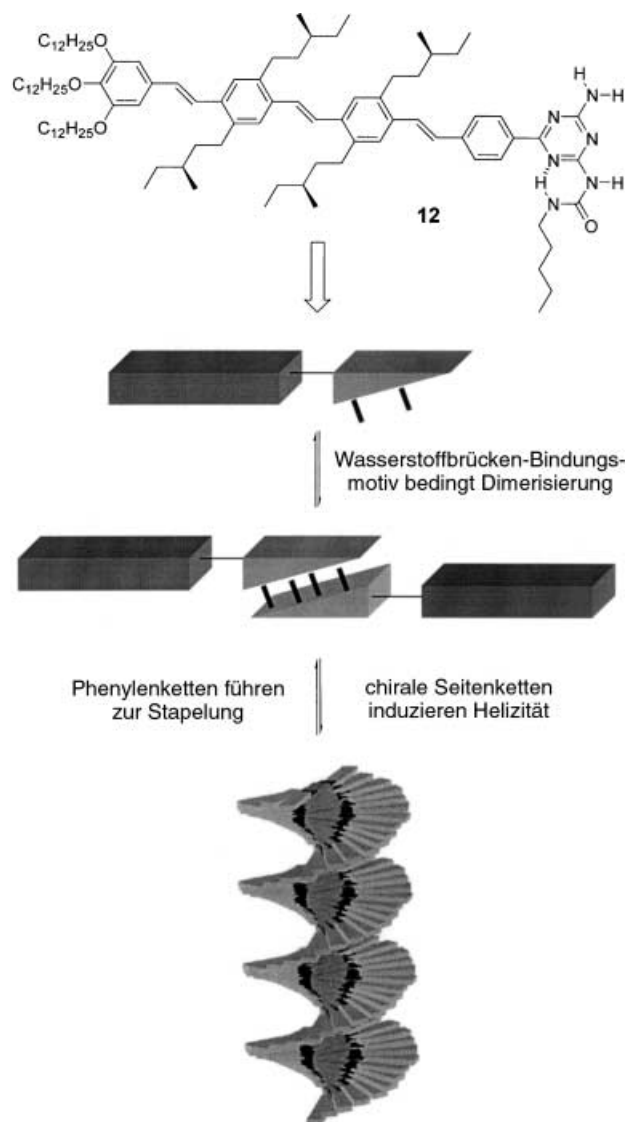
Abbildung 2. Veränderung der makroskopischen Eigenschaften eines telechelen Ethylen-Butylen-Copolymers **10** (links) durch Anknüpfung selbstassoziierender Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive **11** (rechts).<sup>[30b]</sup>

## 7. Hierarchische Strukturen in supramolekularen Polymeren

Neben der Vernetzung über die Wasserstoffbrücken der Kopfgruppen scheinen für die mechanischen Eigenschaften solcher Endgruppen-modifizierter supramolekularer Polymere allerdings auch Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten eine Rolle zu spielen. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch den gezielten Einbau spezifischer strukturgebender Elemente in die Peripherie der Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive auch supramolekulare Polymere mit höherem Ordnungsgrad zu realisieren. So bildet das weiter oben vorgestellte einfache bifunktionelle Ureidopyrimidon **5** in Chloroform supramolekulare Polymere mit ungeordneter Random-Coil-Struktur. Modifiziert man hingegen die Ureidopyrimidone durch Anknüpfung von Oligo(*p*-phenylenvinylene) mit chiralen Alkylseitenketten wie in **12**, so weisen die resultierenden supramolekularen Polymere eine helicale Überstruktur auf (Schema 8).<sup>[33]</sup> Zusätzlich zu der durch die Wasserstoffbrücken vermittelten Assoziation bedingen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen eine columnare Stapelung der planaren Kopfgruppen-Dimere. Die chiralen Seitenketten induzieren dann in diesen Stapeln eine helicale Verdrillung, wie durch CD-Spektren eindeutig nachweisbar war. Auch hier lässt sich das Ausmaß der helicalen Stapelung wieder durch das Lösungsmittel und die Temperatur steuern: Weder in DMSO noch bei Temperaturen oberhalb von 80 °C beobachtet man den für helicale Strukturen typischen Cotton-Effekt.

## 8. Ausblick

Die ersten Schritte auf dem Weg hin zur supramolekularen Synthese „intelligenter“ Materialien mit genau einstellbaren Eigenschaften sind somit getan. Allerdings resultieren aus der bisherigen ausschließlichen Verwendung von Wasserstoffbrücken zugleich auch die wesentlichen Einschränkungen für mögliche Anwendungen solcher Systeme: Das hier vorgestellte Vier-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv entfaltet seine Fähigkeit zur effizienten Selbstassoziation nur in wenig polarer Umgebung (Chloroform); polarere Lösungsmittel oder gar Wasser zerstören in der Regel die Wasser-



Schema 8. Entstehung einer helicalen Überstruktur durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von Wasserstoffbrücken-vernetzten Dimeren (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society aus Lit. [33b]).

stoffbrücken und somit ihren günstigen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften. So muss es also langfristig das Ziel sein, die bisher verfügbaren Bindungsmotive um solche zu erweitern, die auch in wässriger Umgebung zu stabilen Assoziaten führen. Ein möglicher Weg ist hier der Einbau zusätzlicher elektrostatischer oder hydrophober Wechselwirkungen<sup>[34]</sup> in selbstkomplementäre Wasserstoffbrücken-Bindungsmotive. Erste viel versprechende Ansätze gibt es bereits, und man darf gespannt auf weitere Entwicklungen sein.

Eingegangen am 25. Juni 2001 [M1523]

- [1] a) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, 1. Aufl., Oxford University Press, New York, **1997**; b) J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**.
- [2] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levitt, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260.
- [3] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; b) N. B. Bowden, M. Weck, I. S. Choi, G. M. Whitesides, *Acc.*

- Chem. Res.* **2001**, 34, 231–238; c) C. V. K. Sharma, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 617–622; d) D. Rouvray, *Chem. Br.* **2000**, 36(7), 26–29.
- [4] a) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry; Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; c) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [5] D. H. Williams, M. S. Westwell, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 57–64.
- [6] Für eine neue Übersicht siehe: D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 83–93.
- [7] a) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44; b) C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2383–2420.
- [8] S. C. Zimmerman, P. S. Corbin, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 63–94.
- [9] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6371–6380.
- [10] Für eine ausführliche Diskussion aller theoretisch möglichen Anordnungen bei Bindungsmotiven mit vier Wasserstoffbrücken siehe z. B.: U. Lüning, C. Kühl, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5735–5738.
- [11] Für erste Beispiele von linearen Fünf- und Sechs-Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiven bei Heterodimeren siehe: a) H. Zeng, H. Ickes, R. A. Flowes, B. Gong, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3574–3583; b) P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3779–3780.
- [12] F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 75–78.
- [13] a) C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1990**, S. 123–144; b) K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley, New York, **1987**, Kap. 2 und 5.
- [14] A. R. Katritzky, I. Ghiviraga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1651–1653.
- [15] a) W. L. Jørgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2008–2010; b) J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810–2819.
- [16] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6761–6769.
- [17] S. H. M. Söntjes, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7487–7493.
- [18] P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9710–9711.
- [19] Selbstkomplementäre ADAD- und AADD-Bindungsmotive ohne Tautomeriemöglichkeiten, die allerdings wegen fehlender attraktiver sekundärer Wechselwirkungen deutlich schwächere Assoziationen aufweisen ( $K \approx 10^4 \text{ M}^{-1}$ ), wurden kürzlich vorgestellt: B. Gong, Y. Yan, H. Zeng, E. Skrzypczak-Jankun, Y. Wah Kim, J. Zhu, H. Ickes, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5607–5608.
- [20] Mittlerweile fand das Ureidopyrimidon-Motiv auch Verwendung bei der nichtkovalenten Verknüpfung zweier Fullerene: a) M. T. Rispens, L. Sanchez, J. Knol, J. C. Hummelen, *Chem. Commun.* **2001**, 161–162; b) J. J. Gonzalez, S. Gonzalez, E. M. Priego, C. Luo, D. M. Guldi, J. de Mendoza, N. Martin, *Chem. Commun.* **2001**, 163–164.
- [21] Bei starren, konkaven Abstandshaltern kommt es hingegen zu einer 1:1-Dimerisierung unter Kapselbildung: B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9001–9007.
- [22] a) N. Zimmerman, J. S. Moore, S. C. Zimmerman, *Chem. Ind.* **1998**, 604–610; b) A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, New York, **2000**.
- [23] Rebek et al. berichteten kürzlich über supramolekulare „Polycaps“, bei denen die Assoziation auf der durch Chlorarene induzierten Dimerisierung von Calixarenen in unpolaren Lösungsmitteln beruht: R. K. Castello, R. Clark, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, 97, 12418–12421.
- [24] Im Unterschied zu diesem ersten supramolekularen Homopolymer beruhten die bereits Anfang der 90er Jahre z. B. von Lehn, Griffin sowie Kato und Fréchet entwickelten Polymere auf der Heteropolymerisation zweier unterschiedlicher, in ihren Bindungseigenschaften aufeinander abgestimmter Moleküle: a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254–257; b) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 69, 1–17; c) C. Alexander, C. P. Jariwala, C. M. Lee, A. C. Griffin, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1994**, 77, 283–294; d) C. M. Lee, A. C. Griffin, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1997**, 117, 281–290; e) T. Kato, J.-M. Fréchet, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1995**, 98, 311–326.
- [25] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. Ky Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, 278, 1601–1604.
- [26] Die Heterodimerisierung unterschiedlicher Ureidopyrimidon-Motive kann hingegen z. B. zur Bildung cyclischer Aggregate genutzt werden: S. H. M. Söntjes, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2001**, 34, 3815–3818.
- [27] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [28] B. J. B. Folmer, E. Cavini, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **1998**, 1847–1848.
- [29] Ein telecheles Polymer ist ein niedermolekulares Polymer oder Oligomer mit reaktiven Endgruppen, z. B. Hydroxy, Amino, Carboxy, Isocyanat, Epoxid oder Vinyl.
- [30] a) J. H. Ky Hirschberg, F. H. Beijer, H. A. van Aert, P. C. M. M. Magusin, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, 32, 2696–2705; b) B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874–878.
- [31] L. R. Rieth, R. F. Eaton, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2211–2214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2153–2156.
- [32] So konnten Stadler und Mitarbeiter z. B. zeigen, dass bereits schwache Wasserstoffbrücken zwischen Polymerketten die Materialeigenschaften günstig beeinflussen können: a) M. Müller, A. Dardin, U. Seidel, V. Balsamo, B. Iván, H. W. Spiess, R. Stadler, *Macromolecules* **1996**, 29, 2577–2583; b) M. Müller, U. Seidel, R. Stadler, *Polymer* **1995**, 36, 3143–3150, zit. Lit.
- [33] a) A. El-ghayoury, E. Peeters, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2000**, 1969–1970; b) J. H. Ky Hirschberg, L. Brunswald, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, 407, 167–170; c) A. P. H. J. Schenning, P. Jonkhøj, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 409–416.
- [34] Für einige aktuelle Beispiele zur Bedeutung elektrostatischer und hydrophober Wechselwirkungen in der supramolekularen Chemie in wässriger Lösung siehe z. B.: a) S. Lahiri, J. L. Thompson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11315–11319; b) M. Sirish, H. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5881–5882; c) T. Grawe, T. Schrader, M. Gurrath, A. Kraft, F. Osterod, *Org. Lett.* **2000**, 2, 29–32; d) C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 409–417; e) C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2397–2403; f) L. Isaacs, D. Witt, J. C. Fettingner, *Chem. Commun.* **1999**, 2549–2550.