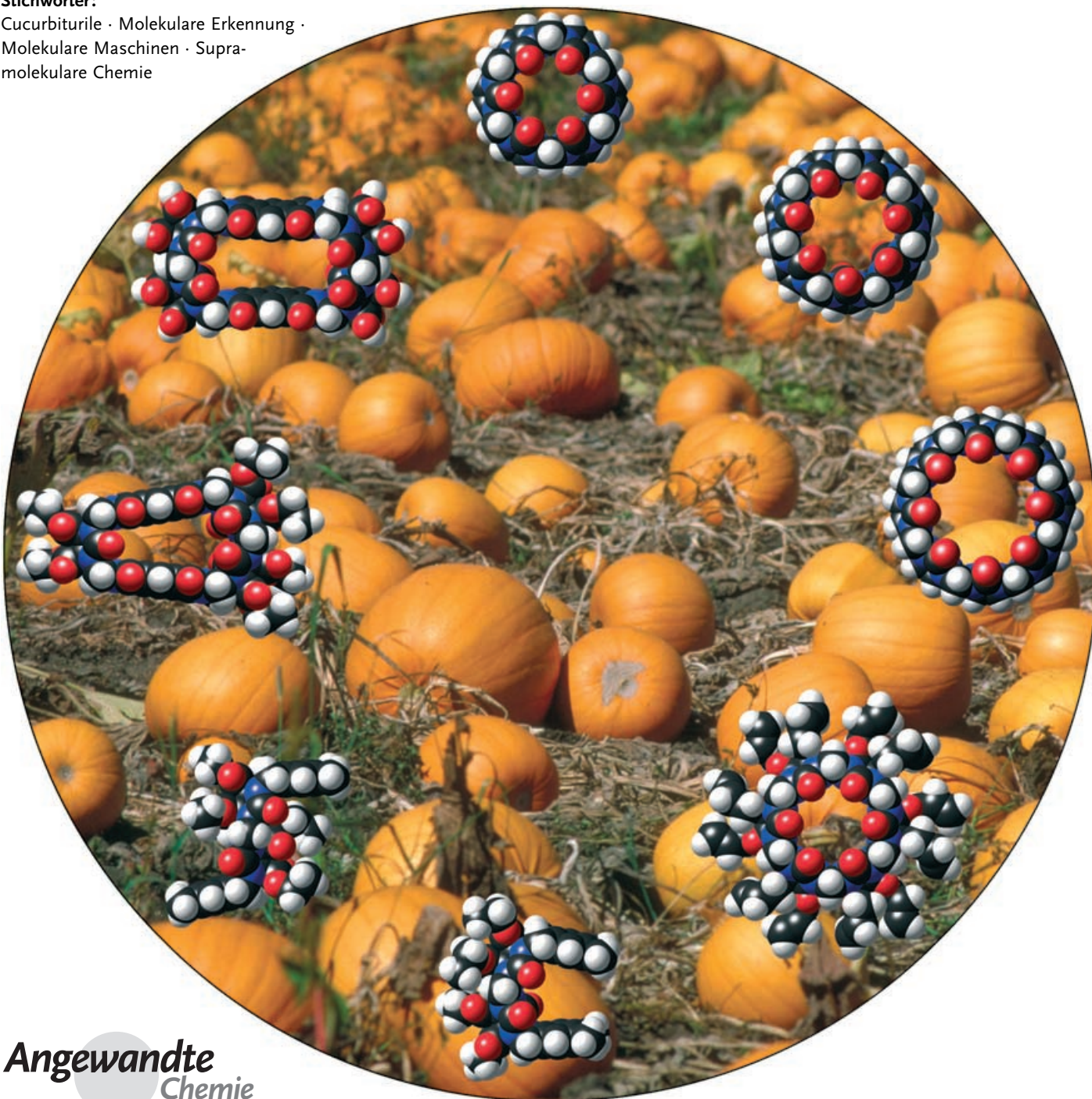


Die Cucurbit[n]uril-Familie

Jason Lagona, Pritam Mukhopadhyay, Sriparna Chakrabarti und Lyle Isaacs*

Stichwörter:

Cucurbiturile · Molekulare Erkennung ·
Molekulare Maschinen · Supra-
molekulare Chemie



Im Jahre 1981 taufen Mock und Mitarbeiter das makrocyclische methylenverbrückte Glycoluril-Hexamere (CB[6]) auf den Namen „Cucurbituril“ – da ihre Form einem Kürbis ähnelt, dem bekanntesten Mitglied der Cucurbitaceae-Familie in der Pflanzenwelt. In den folgenden Jahren wurden die grundlegenden Bindungseigenschaften von CB[6] – die hohe Affinität und Selektivität sowie der Einschluss von Gästen – in bahnbrechenden Arbeiten der Gruppen von Mock, Kim und Buschmann aufgezeigt; es folgten Anwendungen in der Wasser-aufarbeitung, künstlichen Enzymen und molekularen Schaltern. Erst vor kurzem wuchs die Cucurbit[n]uril-Familie um Homologe (CB[5]–CB[10]), Derivate, Verwandte und Analoga, sodass sie nun die Molekülgrößen von α -, β - und γ -Cyclodextrinen umfasst und übersteigt. Auch die Formen, Löslichkeiten und chemischen Funktionalitäten können inzwischen durch spezielle Synthesen den Erfordernissen angepasst werden. Durch diese Eigenschaften sind die Cucurbiturile prädestiniert für eine zentrale Rolle in molekularer Erkennung, Selbstorganisation und Nanotechnologie. Dieser Aufsatz stellt Synthesen, Erkennungseigenschaften und Anwendungen dieser einzigartigen Makrocyclen vor.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4923
2. Synthese von CB[n]	4925
3. Eigenschaften von CB[n]	4925
4. Wirt-Gast-Chemie von CB[n]	4926
5. Steuerung der molekularen Erkennung	4932
6. Anwendungen von CB[n]	4933
7. Selbstorganisation mit CB[n]	4935
8. Derivate, Analoga und Verwandte von CB[n]	4937
9. Zusammenfassung und Ausblick	4943

1. Einleitung

Behrend et al. berichteten 1905 – zeitgleich mit den wegbereitenden Arbeiten von Schardinger auf dem Gebiet der Cyclodextrine – dass bei der Kondensation von Glycoluril (Acetylendiarnstoff) und Formaldehyd in konzentrierter Salzsäure eine unlösliche polymere Verbindung entsteht, die heute als Behrends Polymer bekannt ist.^[1] Sie konnten durch Umkristallisation aus konzentrierter Schwefelsäure eine kristalline Substanz in guten Ausbeuten von 40–70 % erhalten, die Mischkristalle (Komplexe) mit einer Vielzahl von Verbindungen bildete, z. B. mit KMnO_4 , AgNO_3 , H_2PtCl_6 , NaAuCl_4 , Kongorot und Methylenblau. Die Konstitution von Behrends Polymer blieb unbekannt, bis Mock und Mitarbeiter 1981 Behrends Untersuchungen wieder aufnahmen und die bemerkenswerte makrocyclische Struktur aus sechs Glycoluril-Einheiten und zwölf Methylenbrücken aufklärten. Aufgrund der Ähnlichkeit zum Kürbis, dem bekanntesten Mitglied der Cucurbitaceae-Familie, gaben sie der Verbindung den Namen Cucurbituril (Abbildung 1).^[2] In diesem Aufsatz bezeichnen wir das ursprüngliche Cucurbituril mit Cucurbit[6]uril, abgekürzt CB[6], um es von den

Cucurbit[n]uril-Homologen (CB[n]) zu unterscheiden, die eine andere Anzahl von Glycoluril-Einheiten enthalten.

Im Unterschied zur Wirt-Gast-Chemie der α -, β - und γ -Cyclodextrine, die sich im vergangenen Jahrhundert stetig fortentwickelt hat, entfaltete sich die supramolekulare Chemie von CB[6] erst in den 80er und 90er Jahren mit den grundlegenden Arbeiten der Gruppen von Mock,^[3] Buschmann^[4] und Kim.^[5,6] Das Interesse an der CB[n]-Familie ist in diesem Jahrtausend drastisch angestiegen, nachdem vier neue CB[n]-Homologe (CB[5], CB[7], CB[8] und CB[10]–CB[5]) in den Gruppen von Kim und Day entwickelt wurden;^[7–9] CB[5]–CB[8] sind inzwischen sogar kommerziell erhältlich. Die zunehmende Beachtung der CB[n]-Familie hängt mit großen Fortschritten auf vielen Gebieten der Grundlagenforschung und der angewandten Wissenschaften – Chemie, Biologie, Materialwissenschaften und Nanotechnologie – zusammen, die steuerbare nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Molekülen voraussetzen. Daher wurden CB[6] und die CB[n]-Familie zum Thema vieler Übersichten^[3,5,6,10–30] und Patente.^[31–48]

Die bahnbrechenden Arbeiten von Lehn, Cram und Pedersen stellten die Wirt-Gast-Chemie und die supramolekulare Chemie in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses.^[49] Die Ergebnisse grundlegender Studien zu nichtkovalenten Wechselwirkungen konnten in zahlreichen An-

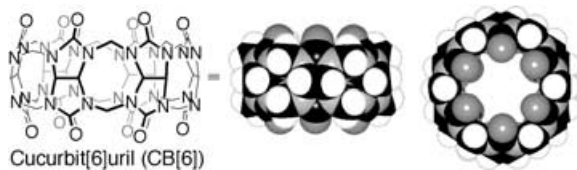


Abbildung 1. Strukturformel von CB[6], sowie Seitenansicht und Draufsicht des Kalottenmodells.

[*] J. Lagana, Dr. P. Mukhopadhyay, Dr. S. Chakrabarti, Prof. Dr. L. Isaacs
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)
Fax: (+1) 301-314-9121
E-mail: LIsaacs@umd.edu

wendungen genutzt werden, z.B. bei stationären Phasen für die Chromatographie, bei der Bindung von Verunreinigungen in Lösungen und bei der Entwicklung von Katalysatoren, chemischen Sensoren und neuen Wirkstoffen in der Pharmaforschung. All diese Anwendungen setzen die Verfügbarkeit von Rezeptoren geringen Molekulargewichts,^[50–52] natürlichen und künstlichen Oligomeren und Polymeren^[53,54] oder Festphasenmaterialien^[55–57] voraus, die ihre Analyte hoch selektiv und mit hoher Affinität binden. Daher wurde eine Vielzahl von verschiedenartigen künstlichen Rezeptoren entworfen – Cyclodextrine, Calixarene, Cyclophane, Kronenether und andere – und auf ihre Eigenschaften in der molekularen Erkennung untersucht (Abbildung 2).^[50–52] Viele dieser Verbindungen wiesen bemerkenswerte Affinitä-

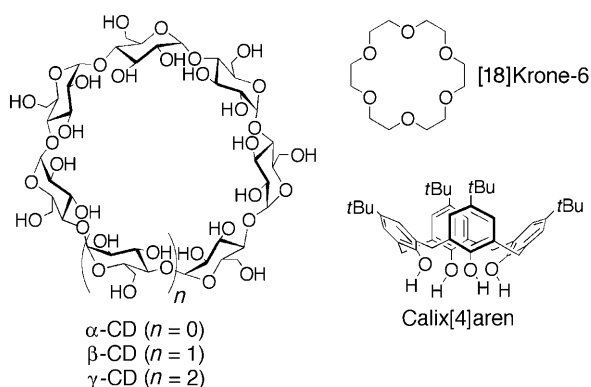


Abbildung 2. Strukturformeln von α -, β und γ -Cyclodextrin, [18]Krone-6 und einem Calix[4]aren.

ten und Selektivitäten auf. Unter diesen künstlichen Rezeptoren fanden vor allem α -, β - und γ -Cyclodextrine trotz ihrer geringen Affinität und Selektivität sowie Problemen bei der gezielten Funktionalisierung industrielle Anwendung, da sie kommerziell erhältlich und billig sind.

In diesem Aufsatz verfolgen wir die Entwicklung der supramolekularen Chemie von CB[6], beginnend bei ihren mühsamen Anfängen – geprägt von schlechter Löslichkeit in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, vom Fehlen einer homologen Reihe von Wirtssystemen unterschiedlicher Größe (wie etwa CB[n]) und von Schwierigkeiten bei der gezielten Synthese von CB[n]-Derivaten und Analoga – bis in die heutige Zeit, in der sich die CB[n]-Familie als eines der herausragenden Systeme für die Grundlagenforschung und die Anwendung in der molekularen Erkennung und der Selbstorganisation etabliert. Wir sind nicht als einzige der Überzeugung, dass die CB[n]-Familie in Kürze mit den Cyclodextrinen um den Rang als das System der Wahl für Anwendungen im industriellen Maßstab konkurrieren wird. Die CB[n]-Familie hat die erwähnten Anfangsschwierigkeiten bereits überwunden, und einige Eigenschaften deuten auf ihr großes Potenzial als molekulare Maschinen in der Nanotechnologie hin. Zu diesen Eigenschaften gehören: 1) die kommerzielle Verfügbarkeit in vier verschiedenen Größen, 2) bindende Wechselwirkungen von hoher Affinität, 3) eine hohe Bindungsselektivität, 4) die kontrollierte Synthese von Verbindungen mit definierter Größe, Form und gezielt platzierten funktionellen Gruppen, 5) hohe Strukturbeständigkeit, 6) Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Wasser, 7) die Kinetik der Assoziation und Dissoziation von Gästen ist steuerbar, und 8) die molekulare Erkennung lässt



Lyle Isaacs wurde in New York City geboren. Nach Erwerb seines B.Sc. an der University of Chicago (1991) wechselte er in die Gruppe von Professor François Diederich an der University of California, Los Angeles, dem er an die ETH Zürich folgte. Für seine Dissertation wurde er mit der Silbermedaille der ETH ausgezeichnet (1995). Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Professor George Whitesides in Harvard wechselte er 1998 an das Department of Chemistry and Biochemistry der University of Maryland, College Park, wo er 2004 zum Associate Professor ernannt wurde. Seine Forschungsinteressen umfassen Selbstorganisation und Selbstsortierung, Cucurbit[n]uril und molekulare Klammern.



Pritam Mukhopadhyay wurde in Kalkutta, Indien, geboren. Er erlangte seinen B.Sc. an der Universität Kalkutta und seinen M.Sc. am University College of Science and Technology. Er promovierte 2002 am Indian Institute of Technology in Kanpur unter der Anleitung von Professor Parimal K. Bhadraraj. Zurzeit untersucht er als Postdoc in der Arbeitsgruppe von Professor Isaacs selbstorganisierende Systeme mit Cucurbit[n]urilen.



Jason Lagona wurde in Rochester, New York, geboren und erlangte seinen B.Sc. in Chemie 1999 an der University of Maryland, College Park. Er promoviert derzeit in der Arbeitsgruppe von Professor Isaacs über Synthese und Anwendungen von Cucurbit[n]uril-Analoga.



Sriparna Chakrabarti wurde in Kalkutta, Indien, geboren, erhielt ihren B.Sc. an der Universität Kalkutta und ihren M.Sc. am University College of Science and Technology. Sie promovierte am Indian Institute of Technology in Kanpur unter der Betreuung von Professor Hiriyakkanavar Ila. Derzeit arbeitet sie als Postdoc in der Arbeitsgruppe von Professor Isaacs an Cucurbit[n]urilen.

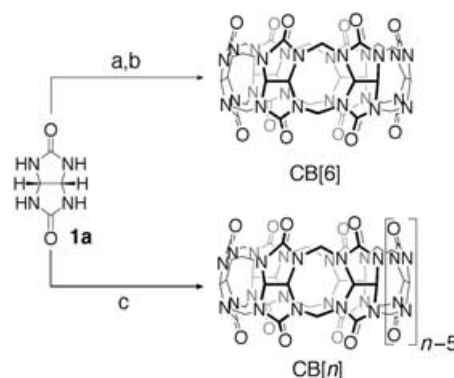
sich mithilfe geeigneter elektrochemischer, photochemischer oder chemischer Stimuli leiten.

Wir werden mit einer Beschreibung der Synthese von CB[n] beginnen und einige der grundlegenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen zusammenfassen. Danach stellen wir die Charakteristika von CB[n] bei der molekularen Erkennung vor. In diesem Abschnitt werden wir uns vor allem auf diejenigen Aspekte der Bindung an das am besten untersuchte Cucurbit[n]uril, CB[6], konzentrieren, die wahrscheinlich allgemein für die gesamte CB[n]-Familie gelten: die Protonierung, die Bindung von Metallionen, die Größen-, Form- und Ladungsselektivität sowie auf den Mechanismus der Bindungsreaktion. An dritter Stelle werden wir die Steuerung des Erkennungsprozesses durch chemische, photochemische und elektrochemische Stimuli vorstellen. An vierter Stelle betrachten wir Anwendungen von CB[n] in der Katalyse, selbstorganisierten Monoschichten, Abwasseraufarbeitung, Koordination an DNA, Gentransfektion und Ionenkanälen. Danach erläutern wir die Verwendung verschiedener CB[n] als Teile „molekularer Halsketten“, Rotaxane und Pseudorotaxane, supramolekularer Amphiphile und selbstsortierender Systeme, die durch Selbstorganisation in Lösung und durch Kristall-Engineering in der Festphase erzeugt werden. Schließlich berichten wir über einige mechanistische Aspekte der CB[n]-Synthese, die wir in Studien mit dem methylenverbrückten Glycoluril-Dimer als Modellsystem ermittelt haben, und zeigen, wie diese Ergebnisse zur Synthese von CB[n]-Derivaten, Analoga und Verwandten führten.

2. Synthese von CB[n]

Bei der Kondensation von Glycoluril (**1a**) und Formaldehyd beobachteten weder Behrend noch Mock makrocyclische Verbindungen mit einer von $n = 6$ verschiedenen Anzahl von Glycoluril-Ringen (etwa die Homologe CB[5], CB[7] oder CB[8]). Erst fast 20 Jahre später, als die Reaktion unter milderen, kinetisch kontrollierten Bedingungen durchgeführt

wurde, konnten die Gruppen von Kim und Day CB[5]–CB[8] und CB[5]@CB[10] isolieren (Schema 1).^[7–9, 58]



Schema 1. Unter harschen Bedingungen reagiert **1a** zu CB[6], unter milderen Bedingungen zu einer Mischung von CB[n]. a) CH₂O, HCl, Erhitzen; b) H₂SO₄; c) CH₂O, HCl, 100 °C, 18 h.

3. Eigenschaften von CB[n]

3.1. Abmessungen

CB[n] sind cyclische methylenverbrückte Glycoluril-Oligomere, deren Struktur mit einem Kürbis verglichen worden ist. Abbildung 3 zeigt die Strukturen von CB[5], CB[6], CB[7], CB[8] und CB[5]@CB[10] im Kristall. Im Festkörper enthält der Hohlraum von CB[6] drei über Wasserstoffbrücken gebundene Wassermoleküle, die bei der Einlagerung eines Gastes freigesetzt werden. Charakteristisch für CB[5]–CB[10] sind die zwei durch Harnstoff-Carbonylgruppen eingefassten Zugangsöffnungen des hydrophoben Hohlraums.^[59] Ebenso wie die Cyclodextrine haben die verschiedenen CB[n] die gleiche Tiefe (9.1 Å), aber ihre äquatorialen Breiten, ihre Innendurchmesser und ihre Volumina variieren in Abhängigkeit von der Ringgröße (Tabelle 1). Da die Zugangsöff-

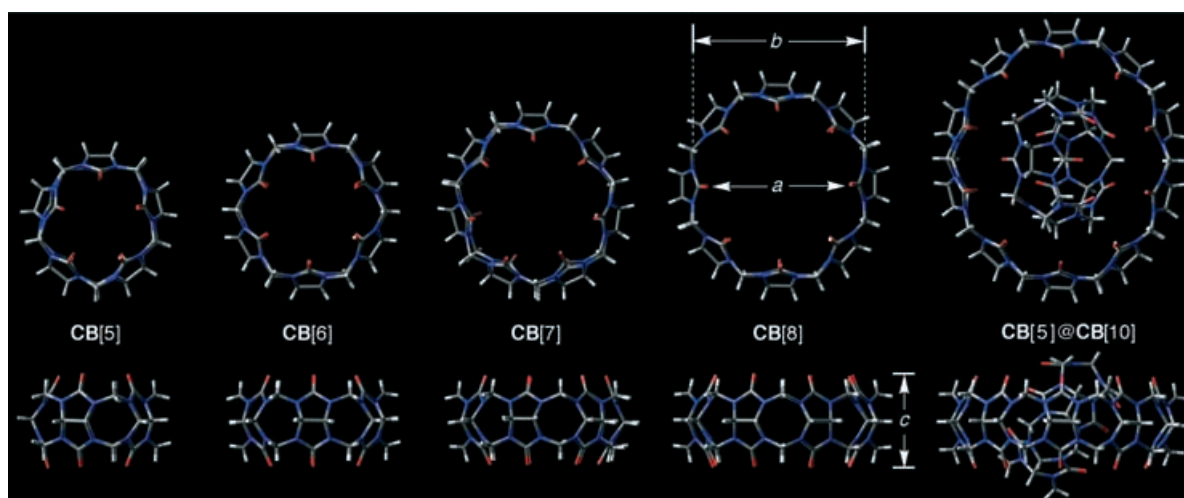


Abbildung 3. Draufsicht und Seitenansicht der Strukturen von CB[5],^[7] CB[6],^[2] CB[7],^[7] CB[8]^[7] und CB[5]@CB[10]^[9] im Kristall. Die Verbindungen sind maßstabsgetreu dargestellt.

Tabelle 1: Abmessungen und physikalische Eigenschaften von CB[n] und Cyclodextrinen.

	M_r	a [Å] ^[a]	b [Å] ^[a]	c [Å] ^[a]	V [Å ³]	s_{H_2O} [mM]	Zers. [°C]	pK_s
CB[5]	830	2.4 ^[5]	4.4 ^[5]	9.1 ^[5]	82 ^[5]	20–30 ^[5]	> 420 ^[5]	–
CB[6]	996	3.9 ^[5]	5.8 ^[5]	9.1 ^[5]	164 ^[5]	0.018 ^[61]	425 ^[62]	3.02 ^[63]
CB[7]	1163	5.4 ^[5]	7.3 ^[5]	9.1 ^[5]	279 ^[5]	20–30 ^[5]	370 ^[5]	–
CB[8]	1329	6.9 ^[5]	8.8 ^[5]	9.1 ^[5]	479 ^[5]	< 0.01 ^[5]	> 420 ^[5]	–
CB[10] ^[b]	1661	9.0–11.0	10.7–12.6	9.1	–	–	–	–
α -CD	972	4.7 ^[64]	5.3 ^[64]	7.9 ^[64]	174 ^[64]	149 ^[64]	297 ^[65]	12.332 ^[64]
β -CD	1135	6.0 ^[64]	6.5 ^[64]	7.9 ^[64]	262 ^[64]	16 ^[64]	314 ^[65]	12.202 ^[64]
γ -CD	1297	7.5 ^[64]	8.3 ^[64]	7.9 ^[64]	427 ^[64]	178 ^[64]	293 ^[65]	12.081 ^[64]

[a] Die Werte für a , b und c für CB[n] berücksichtigen die Van-der-Waals-Radii der entsprechenden Atome. [b] Bestimmt aus der Kristallstruktur des Komplexes CB[5]@CB[10].^[9]

nungen der Hohlräume von CB[n] um ca. 2 Å schmäler sind als die Hohlräume selbst, stellen sie ein nennenswertes sterisches Hindernis bei der Assoziation und Dissoziation dar und bewirken so den Einschluss von Gästen („constrictive binding“).^[60] Die Größen der Hohlräume von CB[n] umfassen und übersteigen jene, die mit Cyclodextrinen möglich sind.

3.2. Löslichkeit, Acidität und Stabilität

Ein Nachteil der CB[n]-Familie ist ihre relativ geringe Löslichkeit in Wasser: CB[6] und CB[8] sind praktisch unlöslich in Wasser, während CB[5] und CB[7] mäßig löslich sind (Tabelle 1). Die Löslichkeiten von CB[n] sind allgemein geringer als die der Cyclodextrine. Wie auch Harnstoff selbst, sind die von Carbonylgruppen umfassten Pforten von CB[n] schwache Basen: Der pK_s -Wert der konjugierten Säure von CB[6] beträgt 3.02; die pK_s -Werte für CB[5], CB[7] und CB[8] sind nicht bestimmt worden, vermutlich sind sie aber vergleichbar. Entsprechend steigt die Löslichkeit von CB[5]–CB[8] in konzentrierten wässrigen Säuren drastisch an (z. B. 61 mM für CB[6] in HCO₂H/H₂O (1:1); ca. 60 mM für CB[5], ca. 700 mM für CB[7] und ca. 1.5 mM CB[8] in 3 M HCl).^[66–68] Eine der auffälligsten Eigenschaften von CB[5]–CB[8] ist ihre hohe thermische Stabilität: Thermogravimetrischen Analysen zufolge tritt in allen Fällen erst oberhalb von 370 °C Zersetzung auf.

3.3. Elektrostatisches Potential

Elektrostatische Effekte spielen in wässriger Lösung wie in organischen Lösungsmitteln eine entscheidende Rolle bei der molekularen Erkennung.^[69] Wie Abbildung 4 belegt, ist das elektrostatische Potential an den Eingangsöffnungen und im Hohlraum von CB[7] deutlich negativer als bei β -CD. Dieser Unterschied hat bedeutende Auswirkungen auf das Erkennungsverhalten: CB[n] zeigen eine ausgeprägte Präferenz für kationische Gäste, während β -CD neutrale oder anionische Gäste bevorzugt einlagert.

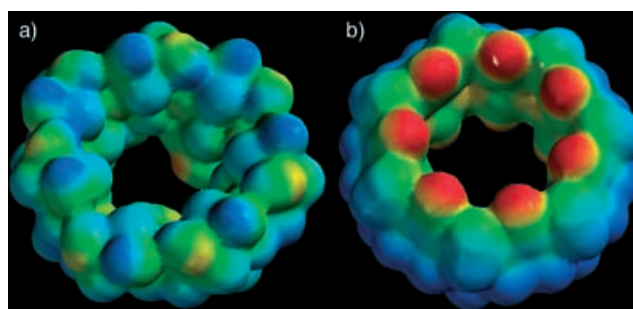


Abbildung 4. Elektrostatisches Potential von β -CD (a) und CB[7] (b). Die Farbskala umfasst –80 (rot) bis 40 kcal mol^{–1} (blau). Übernommen von Kim und Mitarbeitern.^[5]

4. Wirt-Gast-Chemie von CB[n]

In diesem Abschnitt werden die Erkennungsprofile von CB[6] mit denen von α -CD und [18]Krone-6 verglichen. Einige für CB[6] gewonnene Ergebnisse gelten für die gesamte CB[n]-Familie.

4.1. Vergleich der Thermodynamik der Komplexbildung

Houk et al. haben kürzlich die Bindungsaffinitäten für eine Vielzahl von Systemen zusammengefasst, darunter auch synthetische Wirt-Gast-, Antikörper-Antigen-, Rezeptor-Wirkstoff- und Enzym-Substrat-Komplexe.^[70] Die mittlere Bindungsaffinität für 1257 α -, β - und γ -CD Komplexe^[71] ($K_a = 10^{(2.5 \pm 1.1)} M^{-1}$) ist um eine Größenordnung kleiner und hat eine engere Verteilung als der entsprechende Wert für 973 synthetische Wirt-Gast-Paare in Wasser ($K_a = 10^{(3.4 \pm 1.6)} M^{-1}$). Eine ähnliche Analyse von 56 CB[6]-Gast-Komplexen durch Mock und Shih^[72] ergab $K_a = 10^{(3.8 \pm 1.5)} M^{-1}$. Tabelle 2 vergleicht die Affinität von α -CD und CB[6] gegenüber einer Reihe von Alkoholen, die mäßig gute Gäste für beide Wirte sind. Trotz

Tabelle 2: Kalorimetrisch bestimmte log K -Werte für die Komplexbildung von Alkoholen mit CB[6] in HCO₂H/H₂O (1:1) bei 25 °C und mit α -CD in H₂O.^[73,74]

	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH
CB[6]	2.64	2.61	2.53	2.73	2.71
α -CD	0.99	1.46	1.91	2.51	2.90

der Vorliebe für kationische Gäste, bindet CB[6] stärker als α -CD an die Alkohole (mit Ausnahme von Hexanol), wenn auch unselektiv. Generell bindet CB[6] seine Gäste mit höherer Affinität und Selektivität als dies Cyclodextrine tun. Ein ähnlicher Vergleich der Affinitäten von CB[6] und [18]Krone-6 gegenüber verschiedenen einfach und zweifach geladenen Kationen ist in Tabelle 3 gezeigt. Mit Ausnahme

Tabelle 3: Kalorimetrisch bestimmte log K -Werte für die Komplexbildung einfach und zweifach geladener Kationen mit CB[6] in $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) bei 25 °C und mit 18-Krone-6 in Wasser.^[66, 75]

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
CB[6]	2.38	3.23	2.79	2.68	2.80	3.18	2.83
[18]Krone-6	–	0.80	2.03	1.56	<0.5	2.72	3.87

von Ba^{2+} , dessen Ionenradius gut mit dem Durchmesser des Hohlraums von [18]Krone-6 übereinstimmt, zeigt CB[6] allen Kationen gegenüber höhere Affinitäten als [18]Krone-6. Diese Beispiele verdeutlichen, dass die Bindungsfähigkeiten von CB[6] im Allgemeinen mit denen anderer, gut untersuchter Wirtverbindungen, wie den Cyclodextrinen oder Kronenethern, vergleichbar sind oder diese sogar übersteigen.

4.2. Ergebnisse aus Untersuchungen an CB[6]

Gemessen an dem seit 100 Jahren bekannten CB[6] ist die supramolekulare Chemie der erst 5 Jahre alten CB[5], CB[7], CB[8] und CB[10] noch relativ wenig erforscht. Auch wenn diese CB[n]-Homologe neue Ergebnisse versprechen, nehmen wir an, dass viele der grundlegenden Erkenntnisse, die für CB[6] gewonnen wurden, auch auf die anderen CB[n]-Homologe übertragbar sind. Dieser Abschnitt präsentiert die Ergebnisse von einem mechanistischen Standpunkt aus: In Schema 2 ist ein umfassender Mechanismus für die Wechselwirkung von CB[6] mit Protonen, Metallionen, Aminen und Ammoniumionen zusammengestellt.

4.2.1. Protonierung von CB[6] an den Carbonylgruppen der Pforten

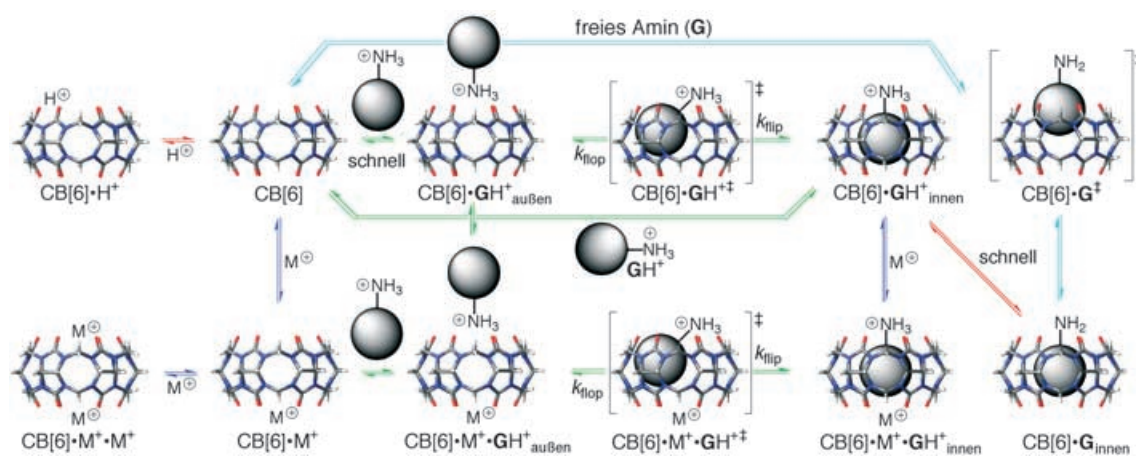
CB[6] ist eine schwache Base ($\text{p}K_s = 3.02$), die in mäßig saurer Lösung protoniert wird. Entsprechend konkurriert die Bindung von H^+ mit dem Einschluss eines Gastes, wenn die Komplexbildung in stark saurem Milieu (z. B. $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) stattfindet (Schema 2, rotes Gleichgewicht). Vergleiche zwischen Bindungskonstanten, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln ermittelt wurden, sollten daher vorsichtig bewertet werden.

4.2.2. Bindung von Metallionen an CB[6]

Da Protonen an die von Harnstoff-Carbonylgruppen gesäumten Öffnungen von CB[6] binden, ist es wenig überraschend, dass auch Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetall- sowie Lanthanoidkationen in Lösung dort koordinieren (Schema 2, blaues Gleichgewicht).^[4, 63, 66, 67, 76–79] Tabelle 3 listet die Bindungskonstanten auf, die von Buschmann und Mitarbeiter für CB[6] mit einer Vielzahl von einfach und zweifach geladenen Kationen bestimmt haben. Die Werte für die einzelnen Kationen unterscheiden sich dabei um weniger als eine Größenordnung. Diese geringe Selektivität und das Fehlen eines eindeutigen Trends in den log K -Werten wurde der mangelnden Kompatibilität der Kationenradien mit dem Innenradius (1.95 Å) des starren CB[6]-Ionophors zugeschrieben. Da die Komplexbildung (Schema 2, blaues Gleichgewicht) mit der Protonierung (rotes Gleichgewicht) konkurriert, sollten die log K -Werte für die Bindung von Metallionen mit zunehmender Acidität der Lösung kleiner werden. Tabelle 4 dokumentiert die Abnahme von log K für CB[6]· Ba^{2+} um 2.4 Einheiten beim Wechsel des Reaktionsmediums von Wasser zu $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_2\text{H}$ (1:1).

Tabelle 4: Kalorimetrisch bestimmte log K -Werte für die Komplexbildung von Ba^{2+} mit CB[6] in $\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen bei 25 °C.^[66, 75]

$\text{HCO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$	50:50	40:60	30:70	25:75	0:100
log K	2.83	3.50	4.13	4.39	5.23



Schema 2. Umfassende Darstellung des Reaktionsmechanismus für die molekulare Erkennung von CB[6]. Rote Pfeile: Protonierung; blaue Pfeile: Kationenkoordination; grüne Pfeile: Ammoniumionkoordination; hellblaue Pfeile: Aminkomplexierung.

4.2.3. Präferenz von CB[6] für positiv geladene organische Gäste – Ion-Dipol-Wechselwirkungen

Bei ihren wegweisenden Untersuchungen beobachteten Mock und Mitarbeiter, dass Alkylammoniumionen eine starke Bindung zu CB[6] in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_2\text{H}$ (1:1) eingehen, und sie bestimmten Bindungskonstanten von 10^1 – 10^7 M^{-1} durch eine Reihe von ^1H -NMR-spektroskopischen Konkurrenzexperimenten. Eine Auswahl dieser Ergebnisse ist in Tabelle 5 aufgeführt.^[2,72,80–82] Die thermodynamischen Parameter (ΔH und ΔS) wurden von Buschmann und Mitarbei-

Tabelle 5: Komplexbildungskonstanten von CB[6] mit einer Reihe von Aminen in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_2\text{H}$ (1:1) bei 40 °C.

Nr.	Amin	$K_a [\text{M}^{-1}]$
1	NH_3	83
2	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{H}$ (2)	2300
3	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ (3)	1200
4	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (4)	280000
5	$\text{c}-(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ (5)	15000
6	$\text{c}-(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ (6)	370000
7	$\text{c}-(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ (7)	330000
8	$\text{c}-(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ (8)	80 ^[a] , 110000 ^[b]
9	4-MeC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₂ (9)	320
10	3-MeC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₂ (10)	n.b. ^[c]
11	2-MeC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₂ (11)	n.b. ^[c]
12	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ (12)	240000
13	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (13)	420000
14	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (14)	5300

[a] Lit. [85]. [b] Bestimmt für das Hydrochlorid in D_2O .^[60] [c] n.b. = keine Bindung beobachtet.

tern bestimmt.^[83] Mocks Experimente wurden durch zwei ungewöhnliche Eigenschaften vereinfacht: Zum einen ist das Innere von CB[6] magnetisch abgeschirmt, und Hochfeldverschiebungen von 1 ppm in den ^1H -NMR-Spektren sind üblich. Die Gebiete direkt außerhalb der Carbonyl-gesäumten Pforten sind leicht entschirmt. Zum zweiten ist der Austausch zwischen freien und gebundenen Gästen oft langsam auf der NMR-Zeitskala, sodass freie und gebundene Gäste in den NMR-Spektren simultan detektierbar sind. Um den Einfluss von Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bei der Bildung von CB[6]-Komplexen zu vergleichen (Abbildung 5), betrachteten Mock und Shih die relativen Bindungsaffinitäten von **2–4** (Tabelle 5, Einträge 2–4). „Der formale Austausch des terminalen Wasserstoffatoms in *n*-Hexylamin gegen eine weitere Aminogruppe verstärkt die

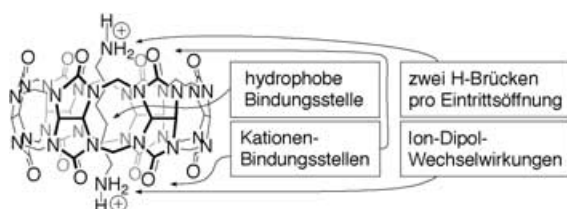


Abbildung 5. Darstellung der verschiedenen Bindungsbereiche von CB[6] anhand des Komplexes von CB[6] mit dem Hexandiammoniumion.

Bindung 1200fach. [...] Der Austausch dieses Wasserstoffatoms gegen eine *Hydroxy*-Gruppe trägt dagegen nicht zur Stabilisierung des Komplexes bei. [...] Während der Alkohol (und Ammoniumionen) durch Wasserstoffbrücken im Komplex gebunden sein können, wären sie ohne CB[6] gleichfalls komplett über Wasserstoffbrücken gebunden. [...] Die maßgebliche Eigenschaft der Ammoniumionen ist, dass sie *geladen* sind. [...] Daraus schließen wir, dass die hohe Spezifität für Ammoniumionen vor allem aus der elektrostatischen *Ion-Dipol-Anziehung* folgt.“^[72] Die Präferenz von CB[6] für positiv geladene Gäste sollte auch bei anderen CB[*n*] beobachtet werden, aber der relative Einfluss von elektrostatischer Wechselwirkung und hydrophobem Effekt kann sich als Folge der Vergrößerung des Hohlraums ändern. Blatov und Mitarbeiter entwickelten kürzlich eine rechnergestützte Methode, um auf der Grundlage von Kristallstrukturdaten geeignete Gäste für jedes Mitglied der CB[*n*]-Familie zu ermitteln.^[84]

4.2.4. Selektivität der Bindung an CB[6]

Das relativ starre Gerüst von CB[6] und die enge Nachbarschaft zweier Bindungsdomänen, die positiv geladene Gruppen bevorzugen, mit einer, die vor allem an hydrophobe Molekülteile bindet, verleiht der Bindung an CB[6] eine hohe Selektivität (Abbildung 5). So fand Mock, dass Alkylamine und Alkandiamine eine längenabhängige Selektivität für die Bindung an CB[6] aufweisen. Abbildung 6 zeigt den Zusammen-

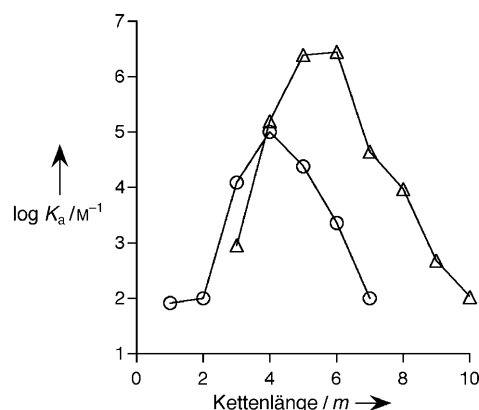


Abbildung 6. Beziehung zwischen der Komplexbildungskonstanten ($\log K_a$) und der Kettenlänge *m* für $\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3^+$ (○) und $\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3^+$ (△).

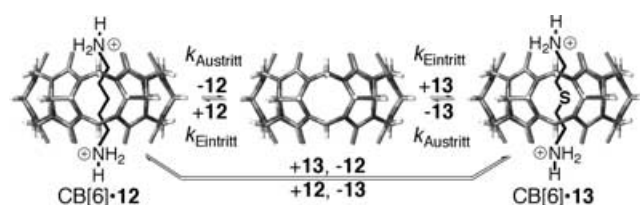
menhang zwischen $\log K_a$ und der Kettenlänge. CB[6] bindet Butylamin 8fach stärker als Propylamin und 4fach stärker als Pentylamin. Hingegen werden Pentandiamin und Hexandiamin gegenüber Butandiamin 15fach und gegenüber Heptandiamin 64fach bevorzugt gebunden. Diese hohen Selektivitäten wurden zur Konstruktion molekularer Schalter genutzt (siehe Abschnitt 5.1). CB[6] ist ferner größenselektiv: Es bildet beispielsweise stabile Komplexe mit **6** und **7**, die Analoga **5** und **8** mit drei- bzw. sechsgliedrigen Ringen weist CB[6] dagegen zurück. (Tabelle 5, Einträge 5–8). Auch die Form des Gasts beeinflusst die Stabilität des Wirt-Gast-

Komplexes. Obwohl die Verbindungen **7** und **9** vergleichbare Volumina haben (86 bzw. 89 Å³), bindet **7** 1000fach stärker als **9** (Tabelle 5, Einträge 7 und 9).^[60] Während **9** noch in CB[6] eingelagert wird, werden die *ortho*- und *meta*-Isomere **10** und **11** nicht gebunden (Tabelle 5, Eintrag 9–11). Schließlich ist CB[6] selektiv gegenüber funktionellen Gruppen. Verbindung **12** wird 6fach stärker gebunden als **13**, das wiederum 79fach stärker bindet als **14** (Tabelle 5, Einträge 12–14). Mock und Shih interpretierten diesen Trend als einen Solvatisierungseffekt, der sich hauptsächlich auf das nichtkomplexierte Gastmolekül auswirkt.^[72] Sauerstoff ist intrinsisch hydrophiler als Schwefel, und eine Methylengruppe ist hydrophober als eine Thioetherbrücke.

4.2.5. Mechanistische Gesichtspunkte von Assoziation, Dissoziation und Austausch von Gästen

Sollen CB[6] und andere Mitglieder der CB[n]-Familie wichtige Komponenten in molekularen Maschinen werden, dann müssen die Faktoren bekannt sein, die Reaktionskinetik und Mechanismus der molekularen Erkennung steuern. Im Unterschied zu den meisten synthetischen Rezeptoren sind Assoziation, Dissoziation und Austausch des Gastes für CB[6] in wässriger Lösung langsam auf der NMR-Zeitskala. Wie bereits in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 besprochen, bindet CB[6] Protonen und Metallkationen an den Carbonylgruppen der Pforten zum Hohlraum. Diese Gleichgewichte konkurrieren mit der Bindung des Gastes und verringern somit die entsprechende Konstante K_a (Schema 2, rotes und blaues Gleichgewicht).

In ihren Untersuchungen zur Kinetik des Gastaustauschs berücksichtigten Mock und Shih die beiden in Schema 3



Schema 3. Assoziativer und dissoziativer Mechanismus des Gastaustauschs.

gezeigten Extremfälle:^[72,82] 1) einen assoziativen Mechanismus analog einer S_N2-Reaktion und 2) einen dissoziativen, S_N1-artigen Mechanismus. Die Kinetik der Verdrängung von **12** aus dem Komplex CB[6]·**12** kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des eintretenden Gastes, was auf einen dissoziativen, S_N1-artigen Mechanismus hinweist. Die Werte für k_{Austritt} reichen von $1.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (CB[6]·**7**) bis $> 10^2 \text{ s}^{-1}$ (CB[6]·**5**). Aus den bekannten Werten für die Gleichgewichtskonstante $K_a = k_{\text{Eintritt}}/k_{\text{Austritt}}$ wurde k_{Eintritt} zu $5.5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für CB[6]·**7** und $> 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für CB[6]·**5** berechnet. Interessanterweise korreliert diese Geschwindigkeitskonstante nicht mit der Gleichgewichtskonstante K_a . Statt dessen wird sie durch die Weite des Gastes bestimmt (7: 5.7 Å), falls diese den Durchmesser der von den Carbonyl-

gruppen gebildeten Pforte in CB[6] (3.9 Å) übersteigt. Dann müssen sich die Pforten in CB[6] im Übergangszustand des Gasteintritts spürbar verzerren, um dem Gast Zutritt ins Innere zu gewähren. Dies erhöht die freie Energie des Übergangszustands und verringert entsprechend k_{Eintritt} . Obwohl CB[6] gemeinhin als starres Wirtssystem betrachtet wird, verzerrt es sich im Übergangszustand für Gasteintritt und -austritt und sogar im Grundzustand des Wirt-Gast-Komplexes. Eine Kristallstrukturanalyse von CB[6]·4-MeC₅H₄NH⁺ zeigte einen ellipsoiden Makrocyclen, der in der Ebene des Gastes um 1.31 Å aufgeweitet ist.^[86] Noch größere Verzerrungen wurden für größere CB[n]-Komplexe mithilfe von Kraftfeldmethoden berechnet, und eine Kristallstrukturanalyse von CB[5]@CB[10] ergab eine ellipsoide Verformung um 2.1 Å.^[9]

4.2.6. Assoziation und Dissoziation über einen intermediären Ausschlusskomplex

Mock und Mitarbeiter erkannten, dass die Bindung von Ammoniumgästen sowohl in einem Einschlusskomplex als auch in einem Ausschlusskomplex möglich ist (z.B. Schema 2, CB[6]·GH⁺_{innen} bzw. CB[6]·GH⁺_{außen}).^[72] Das Gleichgewicht zwischen diesen isomeren Komplexen hängt vor allem von der Größe und der Form der Alkylgruppen ab. In einer grundlegenden Arbeit verfolgten Knoche, Buschmann und Mitarbeiter die Bindung von 9H⁺ an CB[6] mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie. Sie fanden, dass die experimentell bestimmte Reaktionskinetik nicht mit einem einfachen Gleichgewicht zwischen CB[6], 9H⁺ und CB[6]·9H⁺ erklärt werden kann. Für eine zufriedenstellende Interpolation der Daten muss neben dem spektroskopisch beobachteten Einschlusskomplex CB[6]·9H⁺_{innen} noch ein weiterer Komplex vorliegen, der in einem schnellen Gleichgewicht mit CB[6] steht.^[4] Knoche, Buschmann und Mitarbeiter schlugen vor, dass es sich bei dem intermediär im schnellen Gleichgewicht gebildeten Komplex um den Ausschlusskomplex CB[6]·9H⁺_{außen} handelt (in Schema 2 allgemein als CB[6]·GH⁺_{außen} bezeichnet). Nau und Mitarbeiter beschrieben den Reaktionspfad vom Ausschluss- zum Einschlusskomplex kürzlich als einen Umklapp-Prozess (z.B. Schema 2, [CB[6]·GH⁺]⁺), in dessen Übergangszustand sich die Alkylgruppe in die Hohlraum hineindreht, ohne dass die N-H...O-Wasserstoffbrücken brechen.^[60,85]

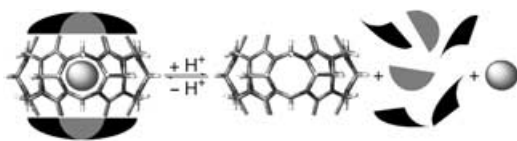
4.2.7. pH-Abhängigkeit des Übergangszustands

Mock konnte schon sehr früh zeigen, dass die Geschwindigkeit des Gastaustauschs in saurer Lösung nicht vom pH-Wert abhängt, doch es war ihm aufgrund der Beschränkungen des gewählten Lösungsmittelsystems (HCO₂H/D₂O (1:1)) nicht möglich, bei höheren pH-Werten zu arbeiten. In diesem Zusammenhang waren die Studien von Nau und Mitarbeitern von Bedeutung, in denen die Komplexbildung von CB[6] mit **8** bei unterschiedlichen pH-Werten (1–12), Temperaturen (25–72 °C) und Kationenkonzentration sowie mit unterschiedlichen Kationen untersucht wurde.^[60,85] Besonders bemerkenswert ist, dass im Bereich zwischen dem pK_s von CB[6] (3.02) und dem pK_s von 8H⁺ (10.50) der Wert von K_a nahezu

konstant bleibt. Sowohl bei tieferem als auch bei höherem pH werden kleinere K_a -Werte beobachtet, da entweder H^+ mit $8H^+$ um die Bindung an CB[6] konkurriert (Schema 2, rotes Gleichgewicht) oder $CB[6] \cdot 8H^+$ zum Aminkomplex $CB[6] \cdot 8$ deprotoniert wird. Die Geschwindigkeiten für den Eintritt und den Austritt des Gastmoleküls steigen in der Nähe der pK_s -Werte von **8** bzw. von Komplex $CB[6] \cdot 8H^+$ (11.75) stark an. Diese drastischen Änderungen können mit der Beteiligung des freienamins **8** am Ein- und Austrittsprozess erklärt werden (Schema 2, **G**). Daher führten Nau und Mitarbeiter einen neuen Satz von Gleichgewichten für die Komplexbildung an CB[6] ein (Schema 2, hellblaue Pfeile in unserem generellen Mechanismus). Das freie Amin hat eine um einen Faktor von 300 höhere Austrittsgeschwindigkeit als das Ammoniumion ($k_{\text{Austritt}}(\mathbf{8}) = 4.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Austritt}}(8H^+) = 1.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), während seine Eintrittsgeschwindigkeit nur 1/18 derjenigen des Ammoniums beträgt ($k_{\text{Eintritt}}(\mathbf{8}) = 0.0145 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Eintritt}}(8H^+) = 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Diese Ergebnisse sind ausschlaggebend für die Entwicklung von molekularen Maschinen auf der Grundlage von CB[n]. Demnach kann nicht nur die Komplexbildung durch pH-Änderungen an- oder abgeschaltet werden, sondern es ist ebenso möglich, die Arbeitsgeschwindigkeit um mehr als eine Größenordnung zu verändern.

4.2.8. Studien an CB[6] in Salzlösungen

Eine der größten Einschränkungen der CB[n]-Familie ist ihre schlechte Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ein Großteil der an CB[6] durchgeführten quantitativen Studien zur Bindung von Gästen verwendete daher HCO_2H/H_2O (1:1) als Lösungsmittel. Bereits 1992 war bekannt, dass CB[6] Alkali- und Erdalkalimetallkationen bindet und dadurch eine höhere Sättigungskonzentration erreicht.^[63] So steigt die Löslichkeit von CB[6] in 0.2 M Salzlösungen drastisch an: Na_2SO_4 (66 mM), LiCl (0.94 mM), KCl (37 mM), CsCl (59 mM) und $CaCl_2$ (70 mM). Die Bedeutung dieser Entdeckung wurde allerdings erst 1996 offenbar, als Kim und Mitarbeiter berichteten, dass die Löslichkeit von CB[6] in wässrigen Kochsalzlösungen Untersuchungen zur Wirt-Gast-Bindung unter neutralen Bedingungen ermöglicht.^[87] In einer Kristallstrukturanalyse von $CB[6] \cdot Na_4 \cdot (H_2O)_{17} \cdot (SO_4)_2 \cdot THF$ ist erkennbar, dass die Natriumionen als verschließende Deckel die Einkapselung von THF bewirken (Schema 4). Bemerkenswert ist das Freisetzen von THF aus diesem $CB[6] \cdot THF$ -Komplex ($K_a = 510 \text{ M}^{-1}$) durch Trifluoressigsäure, das durch Zugabe von Na_2CO_3 rückgängig gemacht werden kann.^[88] In einer hiermit zusammenhängenden Arbeit zeigten Kim et al., dass die Kationen aktiv an der Wirt-Gast-Bindung beteiligt sind. So unterstützt an CB[6] koordiniertes Cs^+ die Einlagerung von THF durch die



Schema 4. „Deckel“ auf CB[6]. Kugeln: THF, Halbkugeln: Na^+ , Keile: H_2O .

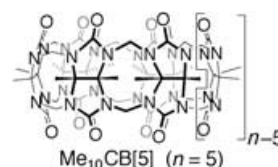
Bildung koordinativer Cs-O-Bindungen.^[89] Trotz der niedrigeren Gleichgewichtskonstante für die Bindung (aufgrund der Konkurrenz mit den in Lösung vorhandenen Metallkationen) zeigten diese Arbeiten, dass die supramolekulare Chemie von CB[n] nicht auf stark saure Lösungen beschränkt ist. Derzeit werden häufig die Hydrochloride geeigneter Gäste für Untersuchungen verwendet, da die gebildeten Komplexe in Abwesenheit von konkurrierendem H^+ oder M^+ wasserlöslich sind.

4.3. Wirt-Gast-Bindung der Homologe

Bei der Beschreibung der allgemeinen Grundlagen und der Anwendungen der CB[n]-Chemie haben wir uns auf ausgewählte Beispiele konzentriert und konnten daher eine Vielzahl schöner Beiträge von zahlreichen Gruppen nicht berücksichtigen. Im folgenden Abschnitt soll insbesondere auf diese Beiträge hingewiesen werden.

4.3.1. CB[5] und $Me_{10}CB[5]$

Die supramolekulare Chemie von CB[5] und $Me_{10}CB[5]$ ^[90] (siehe Abschnitt 8.4) wird durch die engen,



von Carbonylgruppen gesäumten Öffnungen geprägt, die beim Eintritt in einen Hohlraum von geringem Volumen passiert werden müssen. Folgerichtig beschränkte sich ein Großteil der mit CB[5] durchgeführten Studien auf die Bindung von Protonen, Metall- und Ammoniumionen an den Öffnungen.^[67, 68, 76, 77, 79, 91] Bradshaw, Izatt und Mitarbeiter untersuchten die Bindung von einfach und zweifach geladenen Kationen an $Me_{10}CB[5]$ in HCO_2H/H_2O (1:1) und fanden eine hohe Selektivität für Pb^{2+} ($> 10^{5.5}$ relativ zu Alkalimetallkationen).^[79] Überraschenderweise zeigt CB[5] selbst keine ausgeprägte Selektivität für Pb^{2+} .^[76] CB[5] und $Me_{10}CB[5]$ bilden schwache Wirt-Gast-Komplexe mit α -, β - und γ -Cyclodextrinen ($K_a \approx 10$).^[61] Kürzlich berichteten Tao und Mitarbeiter, dass Hexamethylentetramin die Öffnung von CB[5] zu verschließen vermag.^[92] Die bemerkenswerteste Eigenschaft von CB[5] und $Me_{10}CB[5]$ ist ihre Fähigkeit zum Einschluss von Gasen, z. B. Kr, Xe, N_2 , O_2 , Ar, N_2O , NO, CO, CO_2 oder CH_4 ,^[93] und kleinen Lösungsmittelmolekülen (z. B. CH_3OH oder CH_3CN). Komplexe dieser Art wurden von Dearden und Mitarbeitern massenspektrometrisch^[91, 94, 95] und von Miyahara et al. in wässriger Lösung und im Festkörper beobachtet;^[96] Day et al.^[34, 41] und Miyahara^[45] meldeten Patente dazu an. Miyahara fand eine reversible Adsorption und Desorption von Gasen an festem $Me_{10}CB[5]$ mit einer Kapazität bis zu 40 mL g^{-1} (N_2O). $Me_{10}CB[5]$ und CB[5] könnten daher möglicherweise zum Entfernen von NO_x -Gasen aus Luft genutzt werden.

4.3.2. CB[6]

Die Gruppe von Buschmann ermittelte in ihren Arbeiten die Gleichgewichtskonstanten und in vielen Fällen auch die enthalpischen (ΔH) und entropischen (ΔS) Beiträge zu ΔG für die Bindung von CB[6] an ω -Aminosäuren und ω -Aminoalkohole,^[97] aliphatische Alkohole, Säuren und Nitrile,^[73] Bipyridinderivate,^[98] aromatische Verbindungen,^[99,100] nichtionische Tenside und Polyethylenglycol,^[101] Cyclodextrine,^[61] Diamide^[102] sowie α -Aminosäuren und Dipeptide.^[103] Analog zu den CB[6]·M⁺-Komplexen steigen die Komplexbildungskonstanten K_a für die Bindung organischer Gäste an, wenn die HCO₂H-Konzentration gesenkt wird und die konkurrierende Protonierung von CB[6] somit weniger ausgeprägt ist.^[104] Knoche et al. untersuchten die Komplexbildung von Azobenzolen mit CB[6].^[4,105] Bartik und Mitarbeiter die Bindung neutraler Gäste wie Xe, THF und CF₃CO₂H mithilfe der ¹²⁹Xe-, ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektroskopie,^[88,106] und Dearn und Mitarbeiter betrachteten die Bildung und den Zerfall von CB[6]-Pseudorotaxanen und den entsprechenden Ausschlusskomplexen in der Gasphase.^[91] Die Gruppen von Wagner und Buschmann konnten zeigen, dass CB[6] die Fluoreszenz von 1,6- und 2,8-Anilinonaphthalinsulfonaten sowohl in Lösung als auch in der Festphase verstärkt,^[107–109] und erst kürzlich beobachteten Wu und Mitarbeiter die Bindung von Diazoniumionen an CB[6].^[110]

4.3.3. CB[7]

CB[7] ist etwas voluminöser als β -CD (Tabelle 1), und die Bandbreite möglicher Gäste ist entsprechend größer als für CB[6] oder CB[5]: CB[7] bindet viele positiv geladene Arene, Adamantan-, Bicyclooctan-^[5,92,111,112], Naphthalin-^[7,113,114], Stilben-^[115], Viologen-^[116–120], *o*-Carboran-^[121], Ferrocen-^[5,122] und Cobaltocenderivate^[122] (**15–25**). Es bindet ebenfalls Me-

tallkomplexe wie **26**^[123] und **27**^[5,43] und ähnliche Verbindungen,^[124,125] was darauf hinweist, dass CB[7] dabei helfen könnte, die Toxizität bei der Krebsbehandlung zu verringern.

In einigen eleganten Studien zeigten Kaifer und Mitarbeiter, dass die ungewöhnlichen Eigenschaften von CB[6] auch in CB[7] angetroffen werden. So bestimmten Ong und Kaifer die Komplexbildungskonstanten K_a für CB[7]·**20a** in 0–0.2 M NaCl und 0–0.2 M CaCl₂ und wiesen nach, dass Na⁺- und Ca²⁺-Ionen mit **20a** um die Bindung an CB[7] konkurrieren, wodurch sich K_a um einen Faktor von 9–40 reduziert.^[119] In zwei hervorragenden Studien zeigte die Gruppe von Kaifer, dass CB[7] in verschiedener Weise an Gäste binden kann, wenn diese mehrere Bindungsstellen aufweisen (z. B. CB[7]·**20a**–CB[7]·**20g**).^[120,126] So bindet CB[7] an die längeren Butyl- und Hexylketten von **20c** und **20d**, während es bei den Verbindungen **20a** und **20b**, die kürzere Alkylsubstituenten tragen, und bei **20e** und **20f**, mit hydrophilen Resten, den Viologen-Teil bevorzugt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass CB[7] die hohe Bindungselektivität von CB[6] beibehält. CB[7] bildet mit **20i** ein Pseudorotaxan. Nau und Mitarbeiter verwendeten CB[7]·2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en, um nachzuweisen, dass die Polarisierbarkeit des Hohlraums von CB[7] extrem gering ist,^[127,128] und um den Mechanismus der Fluoreszenzlöschung zu untersuchen.^[58,129] Wagner und Mitarbeiter studierten die Fluoreszenzverstärkung, die bei der Bindung von Anilinonaphthalinsulfonaten an CB[7] auftritt.^[113] Wie kürzlich berichtet wurde, bildet CB[7] einen schwachen 1:2-Ausschlusskomplex mit C₆₀ durch schwingungsangeregte Wanderungen auf C₆₀,^[130] und zuletzt wurde CB[7] als Zusatz in der Kapillarelektrophorese zur Trennung von Konstitutionsisomeren verwendet.^[131]

4.3.4. CB[8]

Der Hohlraum von CB[8] ist vom Volumen her vergleichbar mit demjenigen von γ -CD, aber weniger verformbar. CB[8] verhält sich in vielerlei Hinsicht wie die größere Version von CB[5]–CB[7], weist aber einige Besonderheiten in der molekularen Erkennung auf. Wie CB[5]–CB[7] bevorzugt CB[8] die Bindung an positiv geladene Gäste über Ion-Dipol-Wechselwirkungen.^[7,132] CB[8] bildet stabile Komplexe mit einzelnen Molekülen, die den Hohlraum ganz (CB[8]·**19b**) oder teilweise (CB[8]·**20a**, $K_a = 1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) füllen. Im Unterschied zu CB[5]–CB[7] kann der große Hohlraum von CB[8] zwei aromatische Ringe aufnehmen (Abbildung 7). So bildet CB[8] den trimolekulare Komplex CB[8]·**16**·**16**.^[7,133] Noch eindrucksvoller ist die Beobachtung, dass die Reaktion von CB[8] und **16** im äquimolaren Verhältnis in einer Mischung aus CB[8] und CB[8]·**16** resultiert. Dies zeigt den kooperativen Effekt zwischen der

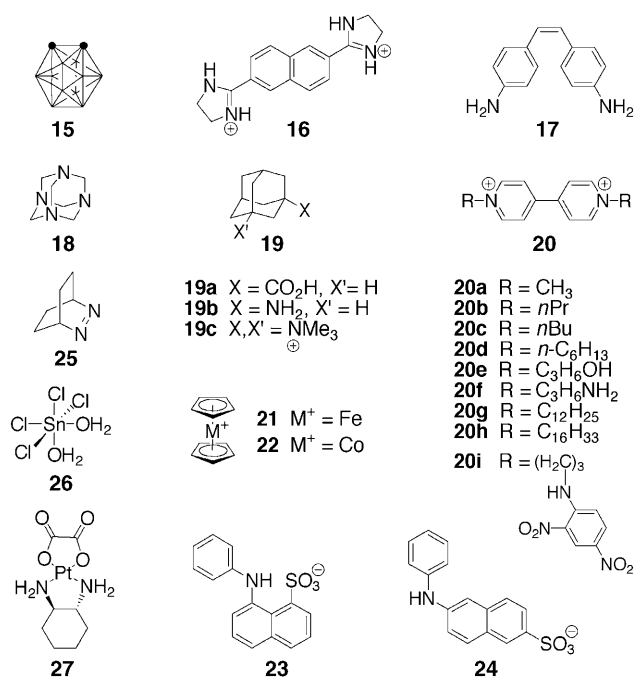
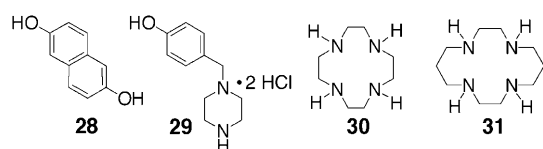


Abbildung 7. Schematische Darstellung der trimolekularen Komplexe CB[8]·**16**·**16** und CB[8]·**20a**·**28**.



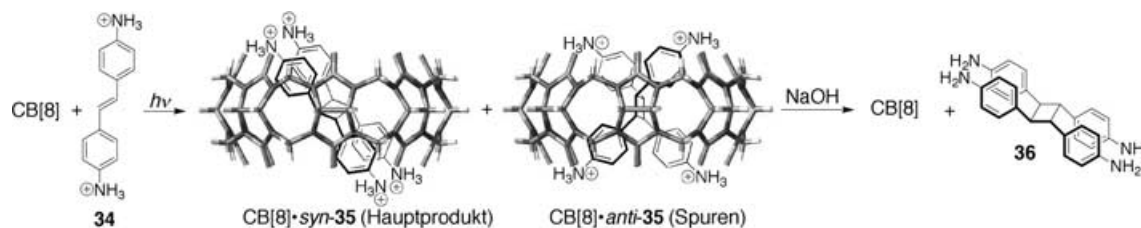
Bindung des ersten und des zweiten aromatischen Systems. Kim und Mitarbeiter beobachteten die selektive Bildung des heterotrimolekularen Komplexes CB[8]·**20a**·**28**, in dem die Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen **20a** und **28** verstärkt sind.^[134] Sie nutzten diese Art der Erkennung zur Steuerung von intramolekularen Faltungsprozessen^[135] und bei der Bildung von Vesikeln.^[136] Tao et al. zeigten in einer neueren Arbeit, dass aromatische Piperazinderivate eine Mischung von 1:1- und 1:2-Komplexen mit CB[8] bilden (z.B. CB[8]·**29** und CB[8]·**29**·**29**).^[137] Ein vergleichbarer trimolekularer Komplex, CB[8]·PhPO(OH)₂·PhPO(OH)₂, wurde von Fedin und Mitarbeitern isoliert und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert.^[138] CB[8] kann sogar Cyclen (**30**) oder Cyclam (**31**) einschließen. Noch bemerkenswerter ist die Koordination von Cu^{II} oder Zn^{II} an CB[8]·**30** und CB[8]·**31**: Dabei entsteht ein Makrocyclus innerhalb eines Makrocyclus, der an die russischen Matrjoschka-Puppen erinnert.^[139]

4.3.5. CB[10]

Day und Mitarbeiter isolierten CB[10] in Form von CB[5]@CB[10] (Abbildung 3). Die Struktur dieses bemerkenswerten Komplexes, die an ein Gyroskop erinnert, wurde durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt.^[9] Obwohl es nicht möglich war, freies CB[10] durch Entfernen von CB[5] zu erhalten, konnte der Austausch zwischen freiem und gebundenem CB[5] mithilfe von ¹³C-markiertem CB[5] nachgewiesen werden. „Molekulare Gyroskope“ dieser Art und das damit verwandte „molekulare Kugellager“ CB[7]·**15**^[121] sind mögliche Komponenten für zukünftige molekulare Maschinen.

5. Steuerung der molekularen Erkennung

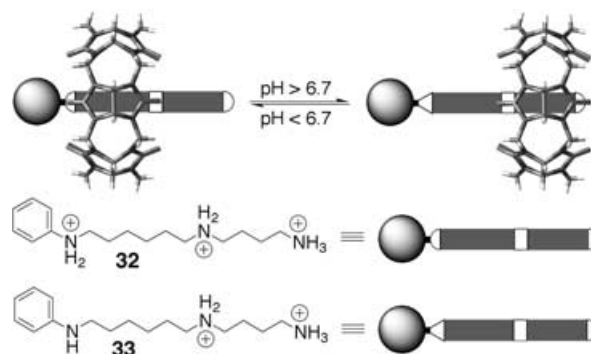
Die Bildung molekularer Maschinen^[140] durch Selbstorganisation wird derzeit eingehend untersucht. Ein grundlegendes Beispiel sind molekulare Schalter, die unter Einwirkung äußerer Stimuli (chemischer, elektrochemischer oder photochemischer) zwischen zwei verschiedenen Zuständen hin- und herwechseln. Die CB[n]-Familie ist wegen der hohen Affinität und Selektivität ihrer Wirt-Gast-Bindung für derartige Anwendungen ideal geeignet.



Schema 6. Durch CB[8] vermittelte [2+2]-Photoaddition.

5.1. Chemische Steuerung – Molekulare Schalter

Ein frühes Beispiel für einen molekularen Schalter wurde 1990 von Mock und Pierpont vorgestellt. Die Änderung des pH-Werts (durch Protonierung oder Deprotonierung des Anilins) induziert eine Bewegung von CB[6] entlang einer Triaminkette (Schema 5).^[141] Bei pH-Werten unter dem pK_s-Wert des Aniliniums (6.73) bindet CB[6] an die Hexandiam-



Schema 5. Molekularer Schalter mit CB[6].

monium-Teilstruktur (CB[6]·**32**, links), da deren Bindungskonstante größer ist. Oberhalb des pK_s-Werts wird das Anilinium deprotoniert, und CB[6] wandert zur immer noch vollständig protonierten Butandiammonium-Teilstruktur (CB[6]·**33**, rechts). Kim und Mitarbeiter stellten UV/Vis- und fluoreszenzaktive molekulare Schalter vor, die auf CB[6]-Rotaxanen aufbauen.^[142] Sie werden durch pH-Änderungen angetrieben, benötigen aber sowohl Wärme als auch den entsprechenden pH-Wert, um abgeschaltet zu werden,^[143] und wandeln sich langsam vom kinetischen Produkt in das thermodynamisch stabilere Rotaxan um.^[144]

5.2. Photochemische Steuerung

Die Fähigkeit der beiden mit Carbonylgruppen gesäumten Pforten der CB[n]-Familie, zwei Gäste innerhalb des Hohlraums auszurichten (siehe Abschnitt 4.3.4), bietet die Möglichkeit, chemische Reaktionen zu beschleunigen und zu steuern. So fanden Kim und Mitarbeiter, dass CB[8] zwei Äquivalente (*E*)-**34** unter Bildung von Komplex CB[8]·**34**·**34** bindet,^[145] der bei photochemischer Anregung (300 nm, 30 min) zu CB[8]·*syn*-**35** reagiert, wobei nur Spuren von CB[8]·*anti*-**35** gebildet werden (Schema 6). Durch Zugabe von Base wird aus CB[8]·*syn*-**35** die Verbindung **36** freige-

setzt. Die Dimerisierung von (*E*)-**34** in Gegenwart von γ -CD ist langsamer (72 h) und weniger stereoselektiv (*syn/anti* = 80:20). CB[8] beschleunigt somit die [2+2]-Photoreaktion und steuert ihren stereochemischen Verlauf.

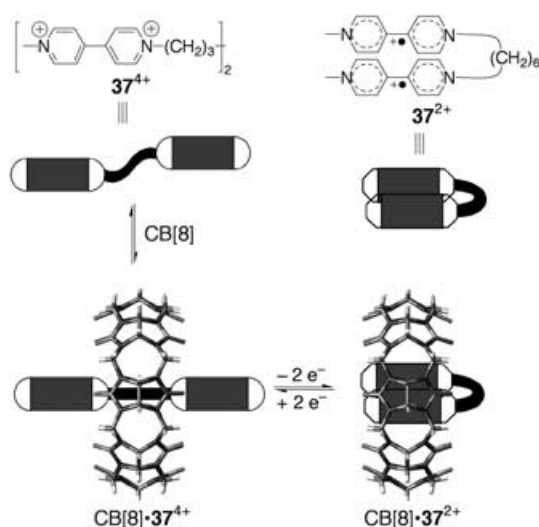
Auch CB[7] bildet mit (*E*)-**34** einen Komplex, CB[7]·(*E*)-**34**, der bei Anregung bei 350 nm quantitativ zu CB[7]·(*Z*)-**34** isomerisiert. Bemerkenswerterweise ist CB[7]·(*Z*)-**34** bei Raumtemperatur 30 Tage beständig.^[115] Diese Ergebnisse zeigen, dass CB[7] das üblicherweise ungünstige Gleichgewicht zwischen CB[7]·(*E*)-**34** und CB[7]·(*Z*)-**34** verschiebt.

5.3. Elektrochemische Steuerung

Die CB[n]-Familie bevorzugt positiv geladene Gäste. Bei elektrochemischen Untersuchungen in den Gruppen von Kim^[116] und Kaifer^[117] zur Wechselwirkung von CB[7] mit **20a**²⁺ ($K_a = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) und seinen reduzierten Formen **20a**⁺ ($K_a = 8.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) und **20a**⁰ ($K_a = 2.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$) wurden zwei ungewöhnliche Beobachtungen gemacht: 1) CB[7] inhibiert die Dimerisierung von **20a**⁺, und 2) die Reduktion von **20a**⁺ erfolgt durch einen direkten Elektrontransfer. Vergleichbare Beobachtungen machten Kaifer und Ong auch für CB[7]·**21** und CB[7]·**22** ($K \geq 10^6 \text{ M}^{-1}$).^[122]

Der Hohlraum von CB[8] ist groß genug für den Einschluss von zwei aromatischen Systemen, sofern ihre elektrostatischen Eigenschaften kompatibel sind (wie im Charge-Transfer-Komplex CB[8]·**20a**·**28**). Kim et al. fanden dagegen, dass CB[8] nur ein einzelnes Molekül von **20a**²⁺ bindet (CB[8]·**20a**²⁺, $K_a = 1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$). Bei der elektrochemischen Reduktion erfolgt jedoch eine Disproportionierung zu einer Mischung aus CB[8] und dem trimolekularen Komplex CB[8]·**20a**⁺·**20a**⁺.^[132a] In diesem Fall beschleunigt CB[8] die Dimerisierung von **20a**⁺ um den Faktor 10^5 . Durch elektrochemische Einflüsse kann daher die stöchiometrische Zusammensetzung des Wirt-Gast-Komplexes kontrolliert werden!

Die Dimerisierung des Tetrathiafulvalen-Radikalkations wird ebenfalls durch CB[8] beschleunigt.^[146] In diesem Wissen



Schema 7. Eine molekulare Maschine mit einem [2]Pseudorotaxan.

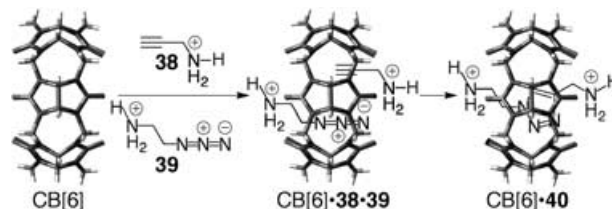
synthetisierten Kim und Mitarbeiter das dimere Viologen **37**⁴⁺.^[132b] Diese Verbindung bildet mit CB[8] stabile 1:1-Komplexe (CB[8]·**37**⁴⁺, $K_a = 2.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$), in denen CB[8] an der Hexamethylen-Einheit lokalisiert ist (Schema 7). Bei elektrochemischer Reduktion (oder lichtinduzierter chemischer Reduktion mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) entsteht durch einen Faltungsprozess eine molekulare Schleife CB[8]·**37**²⁺, deren räumliche Ausdehnung deutlich geringer ist als diejenige von CB[8]·**37**⁴⁺ ($15 \times 18 \text{ \AA}$ bzw. $28 \times 18 \text{ \AA}$). Diese ausgeprägten Änderungen in Größe und Form könnten bei der Konstruktion molekularer Aktuatoren genutzt werden.^[132c]

6. Anwendungen von CB[n]

Die herausragenden Fähigkeiten der CB[n]-Familie in der molekularen Erkennung haben zu zahlreichen Anwendungen geführt. Einige davon möchten wir in diesem Abschnitt vorstellen.

6.1. Katalyse

Eine Aufgabe der supramolekularen Chemie ist die Entwicklung von Katalysatoren. Die Arbeitsgruppe von Mock hat erkannt, dass CB[6] hierfür geradezu ideal geeignet ist: Die beiden mit Carbonylgruppen begrenzten Öffnungen könnten zwei Ammoniumionen selektieren und einen trimolekularen Komplex bilden, in dem die beiden Substrate in engen Kontakt miteinander gebracht und für eine Reaktion passend ausgerichtet werden.^[147,148] Mock und Mitarbeiter untersuchten die durch CB[6] katalysierte dipolare Cycloaddition des Azids **38** mit dem Alkin **39** (Schema 8).^[149] Dabei



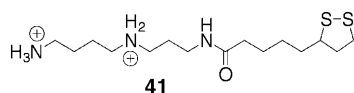
Schema 8. Katalyse einer dipolaren [3+2]-Cycloaddition im Inneren von CB[6].

erwies sich die CB[6]-katalysierte Reaktion von **38** mit **39** als eines der wenigen Beispiele des Pauling-Prinzips in der Katalyse, das besagt, „dass die Komplementarität zwischen einem Enzym und dem Übergangszustand für die durch es vermittelte Reaktion größer sein sollte als diejenige zwischen dem Enzym und den Reaktanten“.^[147] CB[6] beschleunigt die Reaktion um den bemerkenswerten Faktor von 5.5×10^4 gegenüber der Reaktion der nicht eingeschlossenen Substrate und bewirkt eine hohe Regioselektivität. Auch weitere Aspekte erinnern stark an enzymatisch katalysierte Reaktionen: 1) das Erreichen eines Grenzwerts der Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Konzentration von **38** und **39**, 2) die Freisetzung des Produkts aus CB[6]·**40** als geschwindigkeits-

bestimmender Schritt, 3) die Inhibierung durch das Substrat bei der Bildung des nichtaktiven trimolekularen Komplexes CB[6]·38·38 und 4) die Inhibierung durch nichtaktive Substratanaloga. Auch in Steinkes Gruppe wurde CB[6] als Katalysator für dipolare Cycloadditionen eingesetzt. Hier wurde die Reaktion von Aziden und terminalen Alkinen zur Synthese von sich katalytisch selbst auffädelnden Rotaxanen,^[150,151] [2]-, [3]- und [4]Rotaxanen und Pseudorotaxanen^[152] sowie Oligotriazolen^[153] genutzt.

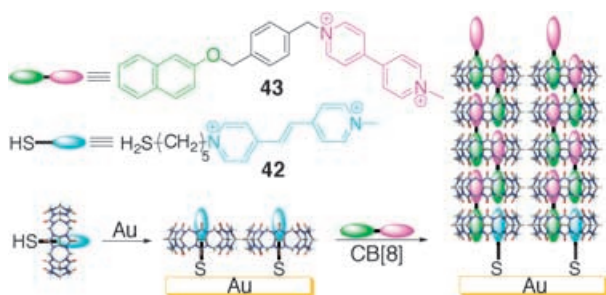
6.2. Selbstorganisierende Monoschichten (SAMs)

Um das Potenzial von Pseudorotaxanen als Bestandteile molekularer Maschinen vollständig zu nutzen, muss man sie auf einer festen Phase immobilisieren können. Kim et al. berichteten über die Funktionalisierung einer Goldoberfläche mit dem Pseudorotaxan CB[6]·41.^[154] Mit Oberflächenplasmonenresonanz (surface plasmon resonance, SPR) konnte beobachtet werden, dass eine durch Selbstorganisati-



on von CB[6]·41 gebildete SAM den CB[6]-Ring reversibel ab- und auffädelt, wenn zunächst 0.1M NaOH und anschließend CB[6] zugegeben wird. Cyclovoltammetrische Messungen ergaben, dass die SAM aus CB[6]·41 Redoxreaktionen mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ verhindert, während nach der Dissoziation von CB[6] ein quasi-reversibler Redoxschritt beobachtet wurde. Ein solches reversibles Takten könnte in oberflächen gebundenen molekularen Maschinen Anwendung finden.

Erst kürzlich bauten Kim und Mitarbeiter ausgehend von einer Oberfläche ein supramolekulares Polymer auf, das durch CB[8]-stabilisierte Charge-Transfer-Wechselwirkungen zusammengehalten wird (Schema 9). In einer wässrigen



Schema 9. Bildung des Pseudorotaxans CB[8]·42 auf einem Goldsubstrat und anschließender Aufbau eines oberflächen gebundenen supramolekularen Polymers mit durch CB[8] stabilisierten Charge-Transfer-Wechselwirkungen.

Lösung von CB[8] und dem Thiol 42 liegt das Pseudorotaxan CB[8]·42 vor. Durch Eintauchen einer Goldoberfläche in diese Lösung bildet sich eine monomolekulare Schicht von CB[8]·42. Die reversible, supramolekulare Polymerisation der

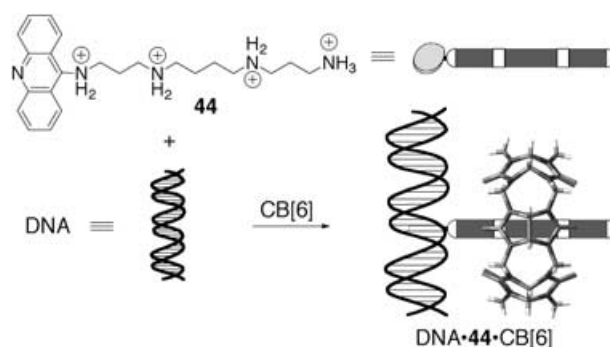
CB[8]·42-SAM wurde durch Eintauchen des Substrats in eine Lösung von CB[8] und 43 ausgelöst, ihr Fortschreiten kann mit FT-IR-Spektroskopie, SPR oder Rasterkraftmikroskopie (AFM) verfolgt und durch die Variation der Bedingungen (Dauer, Konzentration) beeinflusst werden. Im Mittel werden vier CB[8]-Ringe pro Polymerkette gefunden.^[155]

6.3. Abwasseraufarbeitung in der Textilindustrie

Dass CB[6] Farbindikatoren wie Kongorot und Methylblau komplexieren kann, wurde von Behrend bereits 1905 berichtet. Seither haben die Gruppen von Buschmann^[31,32,104,156–171] und Karcher^[172–176] Untersuchungen zur Entfernung von Schwermetallen, Chromaten und Dichromaten, Arenen, sauren Farbstoffen, Direktfarbstoffen und Reaktivfarbstoffen aus den Abwässern der Textilindustrie durchgeführt, in denen sie den Einfluss von Schlüsselparametern wie pH-Wert, Temperatur, Salzgehalt und Tensiden ermittelten sowie Möglichkeiten zur Regenerierung der festen Phase suchten. Taketsuji fand, dass Behrends Polymer für diese Anwendungen besser geeignet ist als CB[6].^[37,177,178] Verbesserungen sind bei der Kapazität des Filtersystems, der Verankerung von CB[6] auf der festen Phase und bei den Kosten notwendig. Dieses Anwendungsgebiet ist kürzlich zusammenfassend beschrieben worden.^[14,19]

6.4. Bindung von DNA und Gentransfektion

Nakamura und Kim versuchten, DNA durch nichtkovalente Wechselwirkungen an CB[6] zu binden.^[179] Ihr Konzept ist in Schema 10 gezeigt: Verbindung 44 enthält einen Acridin-



Schema 10. Intercalation des Acridin-Spermin-Rotaxans CB[6]·44 mit DNA. Die Verbindungen sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.

din-Bereich für die DNA-Intercalation und einen Tetraamin-Bereich als Bindungsstelle für CB[6]. Mischen von DNA, CB[6] und 44 führt zu dem trimolekularen Komplex DNA·44·CB[6], der gelelektrophoretisch detektiert wurde. Die DNA ist im Komplex DNA·44·CB[6] zum Teil gegen Spaltung durch das Enzym *BanII* geschützt. In einer ergänzenden Studie zeigten Kim und Mitarbeiter, dass G3-, G4- und G5-Polypropylenimin-Dendrimere, die für die Bindung an CB[6] mit Diaminobutan-Einheiten funktionalisiert

wurden (PPI-DBA), als Gentransportreagentien eingesetzt werden können.^[180] Die PPI-DAB-CB[6]-Konjugate sind nur wenig zytotoxisch, und sie sind bei der Transfektion von Vero-76- und Vero-293-Zellen nur um eine Größenordnung weniger effizient als Polyethylenimin, das beste bekannte Gentransportreagens.

7. Selbstorganisation mit CB[n]

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Rolle von CB[n] in Mehrkomponentensystemen, die sich in Lösung und in fester Phase durch Selbstorganisation bilden. CB[n]-Komplexe sind wegen der hohen Affinität ihrer Wirt-Gast-Bindung und ihrer definierten Strukturen für diese Anwendungen besonders geeignet.

7.1. „Molekulare Halsketten“

Verzahnte supramolekulare Strukturen, wie Rotaxane oder Catenane, sind aufgrund ihrer möglichen Verwendung in molekularen Maschinen oder in der Nanotechnologie intensiv untersucht worden.^[140] Kim et al. demonstrierten dies durch den Einsatz von CB[n] als „molekulare Perlen“ in „molekularen Halsketten“ („molecular necklaces“, [n]MN), in denen $n-1$ Ringe auf einen einzelnen Ring aufgefädelt werden.^[181–184] Die Mitglieder der [n]MN-Familie sind topologische Isomere von linearen Oligocatenanen wie dem Olympiadan (Abbildung 8).^[185]

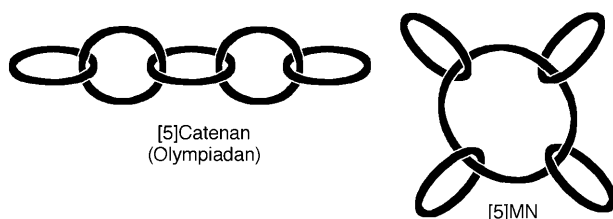
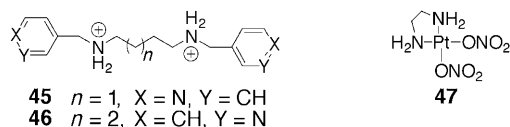
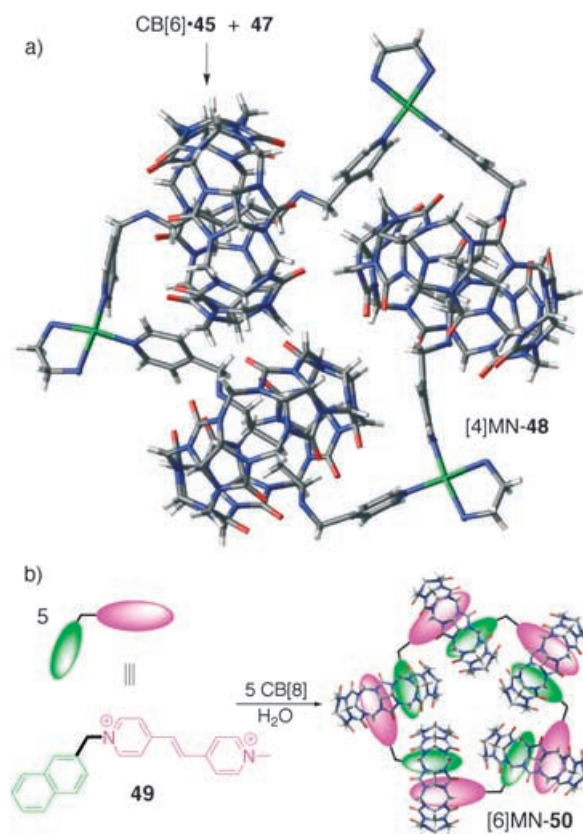


Abbildung 8. Oligocatenane und molekulare Halsketten sind topologische Isomere.

Aus **45** und CB[6] wird das Pseudorotaxan CB[6]·**45** erhalten. Hier liegt der Butandiammonium-Linker in der all-



trans-Konformation vor, sodass die Pyridylgruppen ungefähr in entgegengesetzte Richtungen weisen. Beim Erhitzen von CB[6]·**45** und **47** in Wasser entsteht [4]MN-**48** durch Koordination der Pyridylgruppen an die Platinzentren (Schema 11).^[181] In einer ausführlichen Studie wurde gezeigt, dass die Länge des Alkandiammonium-Linkers, die Position



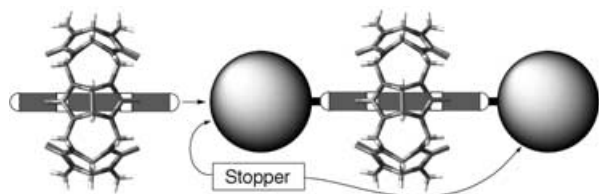
Schema 11. Bildung von molekularen Halsketten mit CB[6]- (a) und CB[8]-Perlen (b).

des Pyridin-Stickstoffatoms (vgl. **45** und **46**) und die Temperatur, bei der die Selbstorganisation erfolgt, das Gleichgewicht zwischen [4]MN und [5]MN bestimmen. Kim und Mitarbeiter wiesen nach, dass ihre Synthesestrategie für Pseudorotaxane auf andere CB[n] und nichtkovalente Wechselwirkungen ausgedehnt werden kann. So enthält Verbindung **49** sowohl elektronenreiche Naphthalin-Ringsysteme als auch elektronenarme Dipyridylethen-Einheiten. Es ist bekannt, dass diese Einheiten im Inneren von CB[8] einen Charge-Transfer-Komplex bilden, wenn sie als separate Verbindungen vorliegen. Für die Synthese von [6]MN verbanden Kim und Mitarbeiter die beiden Einheiten daher über eine Methylenbrücke, deren 109°-Winkel einen pentameren Makrocyclus stabilisieren sollte. Der Selbstorganisationsprozess von CB[8] und **49** führte zur Bildung des gewünschten [6]MN-**50**, das durch NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die Anpassung der Länge und des Winkels der verbrückenden Gruppe sollte molekulare Halsketten verschiedener Größe, Form und Anzahl an CB[n]-Perlen zugänglich machen.

7.2. Pseudorotaxane, Rotaxane und oligomere Analoga

Rotaxane – die molekularen Äquivalente eines „Rades“, das mechanisch auf einer „Achse“ befestigt ist – sind ein

wichtiger Bestandteil des Repertoires der supramolekularen Chemie und der Nanotechnologie geworden, da sie mithilfe externer Stimuli zu einer kontrollierten Bewegung des Rads relativ zur Achse angeregt werden können. Üblicherweise werden Rotaxane aus Pseudorotaxanen – nicht verschlossenen Rad-Achse-Komplexen – durch kovalente Anknüpfung sterisch anspruchsvoller Stopper erhalten (Schema 12).



Schema 12. Die Stopper-Strategie bei der Rotaxansynthese.

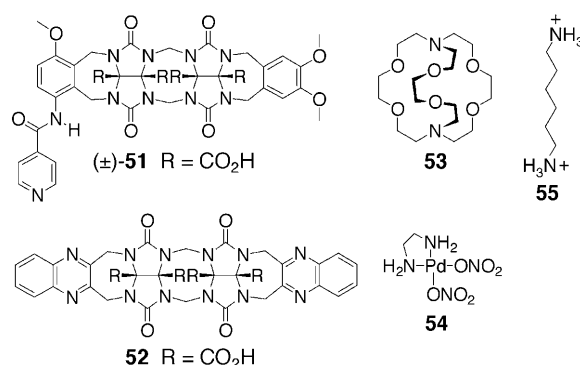
Wegen seiner ringförmigen Struktur und seiner hervorragenden Bindungseigenschaften war die Verwendung von CB[6] als Rad in Rotaxanen naheliegend. Genau genommen kann jeder CB[n]-Komplex, in dem der Gast aus dem Hohlraum hinausragt, bereits als Pseudorotaxan und damit als Ausgangspunkt für die Synthese von Rotaxanen, Polyrotaxanen und Polypseudorotaxanen angesehen werden.^[186] In Lösung wurden Rotaxane mit CB[6] auf verschiedenen Wegen erhalten: durch dipolare Cycloadditionen,^[147, 150–152, 187] Anknüpfung von Dinitrophenyl-Gruppen als Stopper,^[188] Amidbindungsknüpfungen,^[189–193] ionische Wechselwirkungen^[194] und Koordination von Alkylcobaloximen.^[195, 196] Die Haupt- oder Seitenketten einer Vielzahl von Polymeren, darunter Polyacrylamide und Polystyrole,^[197] Poly(hexamethylenimine),^[151, 198] Di- und Polyviologene^[98, 199] und Polypropylenimin-Dendrimere,^[200] wurden in CB[6] eingefädelt. Ein mit Ph₂CB[6] erhaltenes Rotaxan (siehe Abschnitt 8.4) wurde mit Dinitrophenyl-Gruppen verschlossen,^[201] das CB[5]-Spermin-Pseudorotaxan mit Benzoyl- und Furoylgruppen.^[202] Auch auf keilförmige Newcome-Dendrimere, die eine Viologen-Gruppe enthalten, konnte CB[7] aufgefädelt werden.^[118]

7.3. Supramolekulare Amphiphile

Kim et al. berichteten über ein Beispiel, in dem die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes in CB[8] die Entstehung von Vesikeln auslöste.^[136] Wenn eine äquimolare Mischung aus CB[8], **28** und **20g** oder **20h** mit Ultraschall behandelt wird, bildet sich eine trübe violette Lösung. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)- und Lichtstreuungsmessungen zeigten, dass nahezu monodisperse Vesikel aus CB[8]·**20g**·**28** mit einem Durchmesser von 20 nm vorlagen, während jene aus CB[8]·**20h**·**28** einen durchschnittlichen Durchmesser von 870 nm aufwiesen. Bemerkenswerterweise sind die Vesikel sehr stabil und behalten ihre Form, selbst wenn sie auf einem Substrat getrocknet werden. Durch die Zugabe von Cer(IV)-ammoniumnitrat wird **28** zum Chinon oxidiert; dies zerstört den Charge-Transfer-Komplex und führt zum Zusammenbruch der Vesikel.

7.4. Selbstsortierende Mischungen

Unter Selbstsortierung versteht man die Fähigkeit, zwischen identischen und anderen Molekülen in komplizierten Mischungen zu unterscheiden. Dieses Phänomen ist alltäglich in natürlichen biologischen, aber immer noch selten in künstlichen supramolekularen Systemen.^[203] Die CB[n]-Familie stellt wegen ihrer hohen Bindungsaffinitäten, der großen Selektivitäten und des langsamen chemischen Austauschs äußerst geeignete Komponenten für selbstsortierende Systeme zur Verfügung. Wir haben gezeigt, dass in einer wässrigen Lösung der Zwölfkomponentenmischung aus **51**, **54**, **52**, **53**·K⁺, CB[6]·**55**, CB[8]·**20a**·**28** und β-CD·**19a** eine „soziale Selbstsortierung“ erfolgt.^[111]



7.5. Kristall-Engineering

Die CB[n]-Familie ist ausgiebig im Kristall-Engineering genutzt worden.

7.5.1. Polyrotaxane

In einer Übersicht von Kim wurde die Verwendung von CB[6] bei der Bildung von Polyrotaxanen in fester Phase beschrieben.^[6] Kims Strategie nutzt das hoch symmetrische CB[6] als molekulare „Perle“, um Alkandiammonium-Ionen, die Pyridylsubstituenten an ihren Enden tragen, zu komplexieren und auszurichten. Die Pyridylsubstituenten koordinieren daraufhin an eine Vielzahl von Metallionen, z. B. Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Ag^I oder Cd^{II}. Die Kristallstruktur eines verzahnten zweidimensionalen Polyrotaxan-Netzwerks ist in Abbildung 9 gezeigt. Auffädeln von CB[6] auf **45** ergibt das Pseudorotaxan CB[6]·**45**.^[204] CB[6] wird durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumzentren der Kette (**45**) und den Sauerstoffatomen von CB[6] fixiert. Bei Zugabe von Silbernitrat bildet sich ein Polyrotaxan (**56**), in dem CB[6] auf ein 2D-Koordinationspolymer aufgefädelt ist (Abbildung 9a). Schon kleine Strukturänderungen in den Reaktanten wirken sich stark auf die supramolekulare Struktur aus: So entsteht mit Ag(O₃SC₆H₄CH₃) anstelle von AgNO₃ ein eindimensionales Polyrotaxan-Koordinationspolymer, während mit **46** als „Faden“ und AgNO₃ das helicale Polyrotaxan **57** resultierte (Abbildung 9b).^[205] Auch eindimensionale Polyrotaxane mit Zickzack-, Rechteckwellen- oder linearer Struktur sowie zweidimensionale Polyrotaxane mit quadratischem Gitter

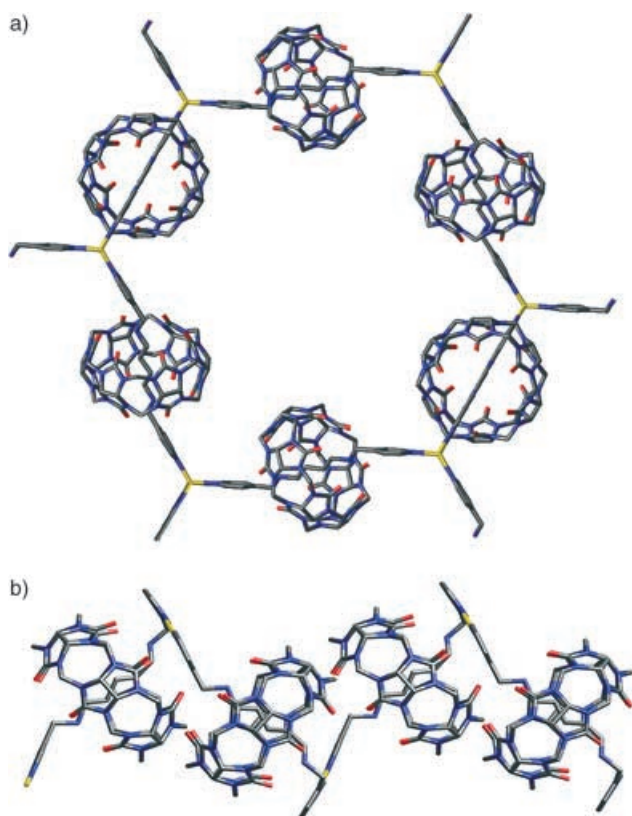


Abbildung 9. a) Ein Ausschnitt des verzahnten zweidimensionalen Polyrotaxan-Netzwerks **56** und b) das helicale Polyrotaxan **57** aus CB[6], **46** und AgNO₃. C grau, N blau, O rot, Ag gelb.

und sogar dreidimensionale Polyrotaxan-Netzwerke sind beschrieben worden.^[21,206–210]

7.5.2. CB[n] als Ligand in Metallkomplexen

Die von den Carbonylgruppen begrenzten Öffnungen von CB[n] binden Metallionen mit hoher Affinität und Selektivität sowohl in Lösung als auch in der festen Phase. Viele Kristallstrukturen zeigen folgerichtig über Metallionen verbundene CB[6]-„Perlen“. Drei Beispiele sollen hier vorgestellt werden: Fedin, Sykes, Clegg und Mitarbeiter beschrieben die Kristallstruktur eines ungewöhnlichen Doppelwürfel-Trimetallclusters [Mo₆HgSe₈(H₂O)₁₄Cl₄]⁴⁺, der sich in einer unendlichen eindimensionalen Kette mit CB[6]-Molekülen abwechselt (Abbildung 10a).^[211,212] Eine Tripeldeckersandwich-artige Struktur wurde von Fedin bei der Kristallisation von CB[6] mit Gadoliniumbromid aus Wasser erhalten (Abbildung 10b).^[213] Ein ungewöhnliches Merkmal dieser Struktur sind die diskreten Einheiten, in denen drei CB[6]-Moleküle durch zwei Gd³⁺-Ionen und vier Wasserstoffbrücken verbunden sind. Derartige Lanthanoid-haltige Materialien sind für viele Anwendungen interessant, z. B. Kernspintomographie, lumineszierende Sonden und Katalysatoren für die Spaltung von DNA und RNA. Der erste endoannuläre Metallhalogenkomplex von CB[7], *cis*-[SnCl₄(OH₂)₂]@CB[7] (**26**@CB[7]), wurde von Day et al. durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 10c).^[123] Ein Aqua-

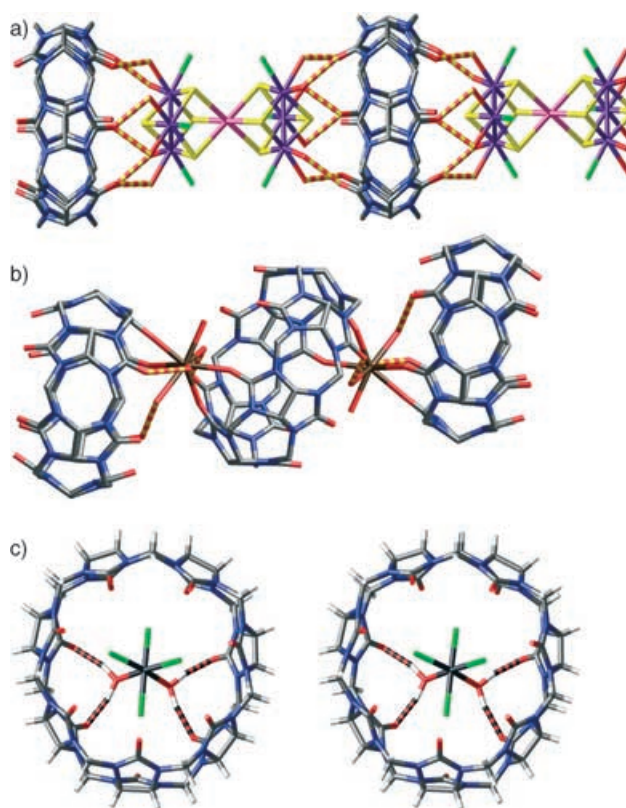


Abbildung 10. Kristallstrukturen: a) [Mo₆HgSe₈(H₂O)₁₄Cl₄]⁴⁺CB[6], b) {CB[6]{Gd(H₂O)₄}CB[6]{Gd(H₂O)₄}CB[6]}⁶⁺ sowie eine Stereoansicht von *cis*-[SnCl₄(OH₂)₂]@CB[7] (c). C grau, H weiß, N blau, O rot, Cl grün, Gd braun, Se gelb, Mo violett, Hg rosa, Sn dunkelgrau; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

komplex eines Metalls mit CB[8], Sr₂(H₂O)₁₂·[Sr(H₂O)₃(NO₃)₂]₂CB[8]·(NO₃)₄·(H₂O)₈, und ähnliche Verbindungen wurden kürzlich von Fedin und Mitarbeitern erhalten.^[214,215] Wu und Mitarbeiter berichteten über einen vergleichbaren Komplex von Cu(II) mit CB[5].^[216] Ferner sind Strukturen vieler weiterer CB[6]-Komplexe bekannt, mit einem bis dahin unbekannten Tautomer von HP(OH)₂,^[217] Rb⁺,^[218] Sm³⁺,^[219,220] Na⁺,^[87] Cs⁺,^[89] K⁺,^[221] Ca²⁺,^[222,223] von Molybdänselenid- und Wolframselenid-Aquakomplexen und verwandten Verbindungen,^[224–226] [W₃S₄(H₂O)₉]⁴⁺ und ähnlichen Verbindungen,^[227–229] [Nb₂(μ-S₂)₂(H₂O)₈]⁴⁺,^[230] [ClPdMo₃Se₄(H₂O)₇Cl₃]⁺ und verwandten Verbindungen,^[231–233] [W₃S₇Cl₆]₂,^[234] [Mo₃S₄Ni(H₂O)₇Cl₃]⁺ und verwandten Verbindungen,^[235–237] *trans*-[InCl₂(H₂O)₄]⁺ und *trans*-[InCl₄(H₂O)₂][−],^[238] (H₇O)₄[FeCl₄]₂Cl₂(H₂O)₂,^[239] (H₇O)₃₄−[GaCl₄]₂Cl₂(H₂O)₂,^[240] [(UO₂)₄O₂Cl₄(H₂O)₁₁],^[241] [Cl₃InW₃S₄−(H₂O)₉]²⁺,^[242] [Cr(H₂O)₆(NO₃)₃(H₂O)₁₃]^[243] und [Zr₄(OH)₈−(H₂O)₁₆]₂Cl₈·(H₂O)₁₆.^[244]

8. Derivate, Analoga und Verwandte von CB[n]

In den vorigen Abschnitten wurde das große Potenzial der CB[n]-Familie in der molekularen Erkennung, der Selbstorganisation und der Nanotechnologie aufgezeigt. Schwierigkeiten bereiteten die schlechte Löslichkeit in Wasser, die

hohe Salzkonzentrationen (z.B. 0.2 M NaCl) verlangt, und die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Als wir 1998 unsere Forschungen zu CB[6] begannen, stießen wir auf ein zweites Problem: Es fehlten Methoden zur Modifizierung der inneren und äußeren Oberfläche der CB[n]-Moleküle, um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu verbessern, die Größe und Form des Hohlraums zu verändern und funktionelle Gruppen einzuführen, die direkt mit den Gästen wechselwirken. Solche Modifizierungen sollten die Anwendungsbreite der CB[n]-Familie drastisch erweitern. In den folgenden Abschnitten werden die Strategien beschrieben, die wir^[245–249] und andere^[8, 90, 201, 250–254] entworfen haben, um diese Schwierigkeiten zu überwinden.

Viele Versuche zur Herstellung von CB[n]-Derivaten aus substituierten Glycolurilen sind in den letzten Jahren unternommen worden. Nolte und Mitarbeiter verfolgten als Erste diese Strategie, die zur Entwicklung von molekularen Klammern auf Basis von Diphenylglycoluril (**1c**) führte.^[255] Das erste vollständig charakterisierte CB[n]-Derivat, Me₁₀CB[5], wurde 1992 von Stoddarts Gruppe aus Dimethylglycoluril (**1b**) und Formaldehyd im sauren Milieu erhalten (Schema 13).^[90, 256] Diese Untersuchungen warfen allerdings

die Isomerisierung von **1a** ausschließlich zu CB[6], während mit **1b** ausschließlich der pentamere Cyclus Me₁₀CB[5] erhalten wird? Welche Faktoren erklären die bemerkenswert hohe Ausbeute an CB[6], wenn die Bildung eines Methylenbrückenpaares zwischen zwei Glycoluril-Ringen doch zu einem C-förmigen oder zu einem S-förmigen Diastereomer führen kann (z.B. **58C** bzw. **58S**, Abbildung 11)?

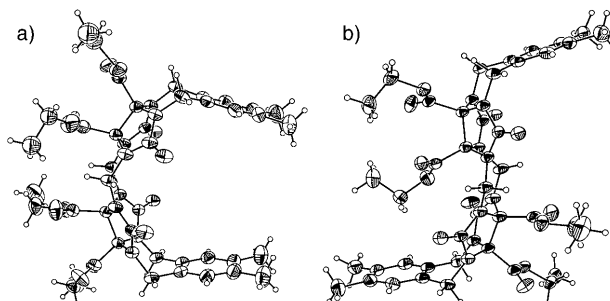
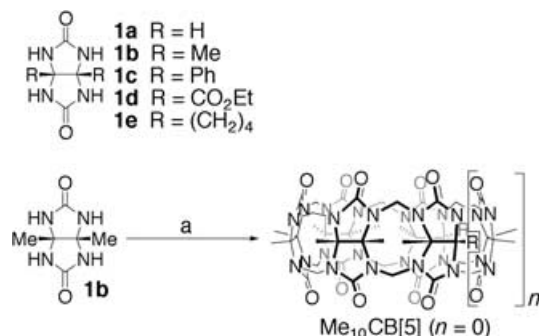


Abbildung 11. Strukturen methylenverbrückter Glycoluril-Dimere im Kristall: a) C-förmig (**58C**) und b) S-förmig (**58S**).

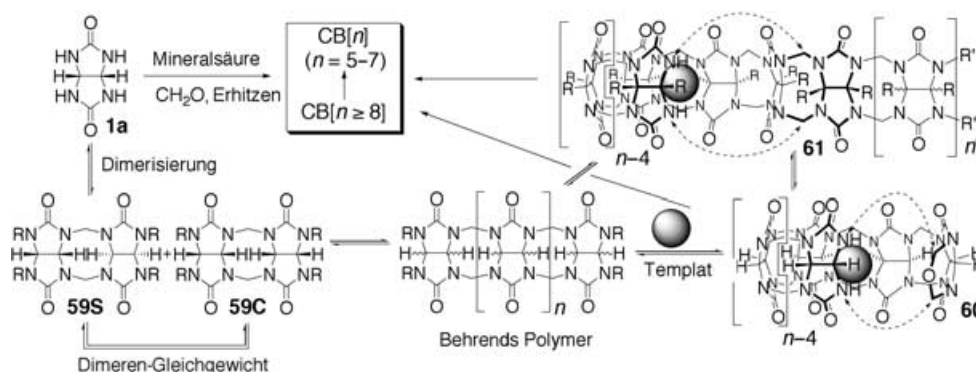


Schema 13. Synthese von Me₁₀CB[5]. a) konz. HCl, CH₂O, Rückfluss, 16% Ausbeute.

mehr Fragen auf als sie beantworteten: Warum war die Reaktion mit **1b** erfolgreich, während die analoge Reaktion mit **1c** fehlschlug? Welche Glycoluril-Monomere können zur Bildung von CB[n] genutzt werden? Warum führt die Cyc-

8.1. Hypothese zum Mechanismus der CB[n]-Bildung

Die Entwicklung einer maßgeschneiderten Synthese von CB[n]-Homologen, Derivaten und Analoga wurde dadurch erschwert, dass der Mechanismus der CB[6]-Bildung nur unvollständig verstanden war. Ein Überblick über die Ergebnisse der mechanistischen Arbeiten von Day^[8] und Isaacs^[247] ist in Schema 14 gezeigt. Kurz gesagt, kondensieren Glycoluril (**1a**) und Formaldehyd zu einer Mischung der methylenverbrückten Glycoluril-Dimere **59C** und **59S**, die weiter oligomerisieren können und so Behrends Polymer als eine Mischung von Diastereomeren ergeben. Weiteres Wachstum und die Isomerisierung von S- zu C-förmigen Strukturen in Behrends Polymer führen zu **60** und **61**, möglicherweise unter dem Einfluss geeigneter Template. Sowohl **60** als auch **61** können durch Kondensation der Enden (z.B. **60**→CB[n]) oder durch Angriff auf die Oligomerkette cyclisieren („Back-biting“, z.B. **61**→CB[n]). Weiterhin können sich die Mitglieder der CB[n]-Familie ineinander umwandeln.



Schema 14. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von CB[n].

8.2. Auswirkungen von Säure-, Salz- und Templatzusatz auf die Produktverteilung

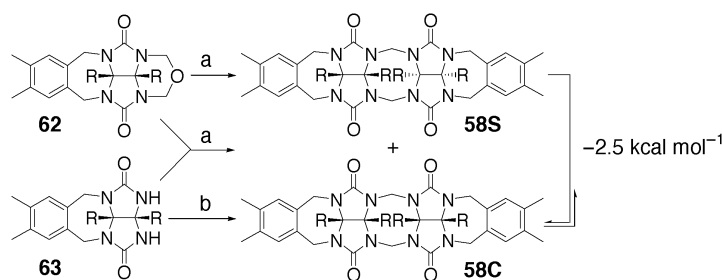
Day und Mitarbeiter bestimmten in einer Reihe hervorragender Untersuchungen die Auswirkungen der Art der Säure, der Konzentrationen von Säure und Reagens, von Salzen und von Templaten auf die Anteile von CB[5]–CB[8] am Produktgemisch.^[8,121,250] Day fand beim Test eine Vielzahl von Säuren (z. B. HCl, H₂SO₄, HBF₄, CH₃SO₃H, PTSA und Trifluoressigsäure (TFA)) in der Synthese von CB[n], dass eine hohe Konzentration einer starken Säure, z. B. > 5 M HCl, für die Umwandlung der Oligomere **60** und **61** in CB[n] notwendig ist; schwache Säuren wie TFA reichten nicht aus. Eine Verringerung der Konzentration von **1a** von 155 mg mL⁻¹ auf 0.125 mg mL⁻¹ in konzentrierter Salzsäure erhöht die Ausbeute an CB[5] und CB[6] von insgesamt 67 % auf 100 %. Dies stimmt mit der Hypothese überein, dass die Länge der Oligomere **60** oder **61** die Größe der entstehenden CB[n] bestimmt. Day untersuchte den Reaktionsverlauf nach der Cyclisierung, indem er bereits gebildete CB[n] erneut den Reaktionsbedingungen aussetzte (konz. HCl, 100 °C, 24 h). CB[5], CB[6] und CB[7] erwiesen sich als stabil, CB[8] kontrahierte jedoch teilweise zu einer Mischung von CB[5]–CB[8] (4:13:38:45). Demnach ist der geringe Anteil höherer CB[n]-Homologe (*n* > 8) auf ihre Labilität unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Diese Untersuchungen scheinen auch die Fragmentierung von methylenverbrückten Glycoluril-Oligomeren wie **60** und **61** in saurem wässrigen Milieu zu belegen.

Day et al. fanden außerdem, dass Salze wie LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl oder NH₄Cl moderate Auswirkungen auf die jeweiligen Ausbeuten an CB[5]–CB[8] haben.^[250] K⁺ erhöht beispielsweise den Anteil von CB[5], während mit Li⁺ verstärkt höhere Homologe gebildet werden. Die Salze beeinflussen höchstwahrscheinlich die Umwandlung von Behrends Polymer zu **60** und **61**. Gleichmaßen hat die Zugabe von *o*-Carboran als mögliches Templat für CB[7] bei der Synthese einen geringen, aber spürbaren Einfluss auf die Verteilung der Produkte CB[5]–CB[8].^[121] Theoretische Untersuchungen deuten an, dass auch H₃O⁺ als Templat in der CB[n]-Synthese wirkt.^[257]

8.3. Das methylenverbrückte Glycoluril-Dimer als Modell

Während Day sich hauptsächlich mit den späteren Schritten des Reaktionsmechanismus befasste, konzentrierten wir uns ab 1998 auf den einfachsten Baustein der CB[n]-Familie: das methylenverbrückte Glycoluril-Dimer (**59C** und **59S**, Schema 14). Dieser Abschnitt befasst sich mit den Ergebnissen der Modellstudien, die zur Synthese von CB[n]-Analoge führten.

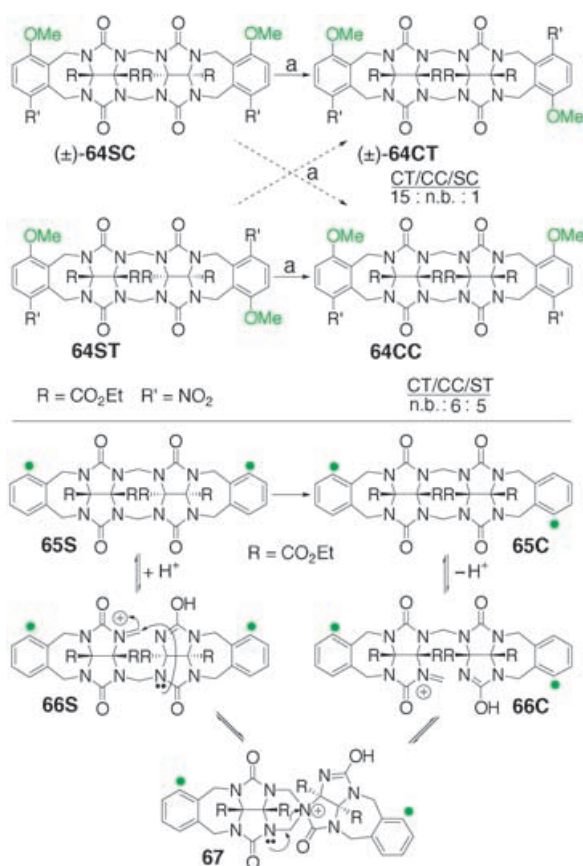
Wir entwickelten drei Synthesemethoden (zwei Homodimerisierungen und eine Heterodimerisierung), um ausgehend von **62** und **63** methylenverbrückte Glycoluril-Dimere wie **58C** und **58S** mit *o*-Xylyl-, „Wänden“ und verschiedenen Substituenten herzustellen (Schema 15).^[247,249] Unsere Untersuchungen ergaben, dass sich Dimere mit elektronenziehenden Substituenten (z. B. R = CO₂Et) schnell und problemlos



Schema 15. Bildung und Isomerisierung methylenverbrückter Glycoluril-Dimere. a) ClCH₂CH₂Cl, PTSA, Rückfluss; b) ClCH₂CH₂Cl, CH₂O, PTSA, Rückfluss. R = CO₂Et, PTSA = *para*-Toluolsulfonsäure.

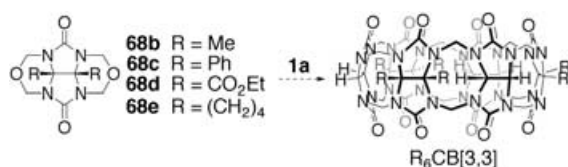
bilden, solche mit Gruppen wie R = Ph, die eine benachbarte positive Ladung stabilisieren, aber nur langsam und unter Bildung von Nebenprodukten entstehen. Dies erklärt die unterschiedliche Eignung verschiedener Monomere für die Synthese von CB[n].^[249] Da das Gleichgewicht zwischen S-förmigen (**59S**) und C-förmigen (**59C**) Isomeren von grundlegender Bedeutung für die Synthese von CB[n] ist, haben wir es näher untersucht. Die Isomerisierung von diastereomerenreinem **58S** oder **58C** ergibt eine Mischung der beiden Diastereomere (**58C**/**58S** = 97:3; Schema 15).^[247] Das C-förmige Isomer ist um ca. 2.5 kcal mol⁻¹ stabiler als das S-förmige, was die hohen Ausbeuten bei der Bildung von CB[n] erklärt, in denen alle Dimer-Einheiten in der C-förmigen Konformation vorliegen.

Im Zuge unserer Modelluntersuchungen mit dem methylenverbrückten Glycoluril-Dimer beobachteten wir, dass die Isomerisierung vom S-förmigen zum C-förmigen Isomer hoch diastereoselektiv verläuft. Die Isomerisierung von **64ST** (S-förmig, *trans*) oder **64SC** (S-förmig, *cis*) unter wasserfreien, sauren Bedingungen (ClCH₂CH₂Cl, PTSA, Rückfluss) ergab **64CC** (C-förmig, *cis*) bzw. **64CT** (C-förmig *trans*; Schema 16). Prinzipiell wären drei Ergebnisse denkbar: Scrambling der relativen Stellung der Methoxygruppen (grüne Punkte), wie es bei intermolekularer Isomerisierung auftreten würde, sowie Retention oder Austausch infolge intramolekularer Isomerisierung. Der untere Teil von Schema 16 zeigt den von uns vorgeschlagenen Mechanismus dieser *intramolekularen* Isomerisierung über eine spirocyclische N-Acylammonium-Verbindung **67**. Daraus ergaben sich zwei Folgerungen bezüglich der Synthese von CB[n]-Derivaten. Zum einen gehen die methylenverbrückten Glycoluril-Dimere unter den hier verwendeten wasserfreien Bedingungen nicht die Fragmentierung ein, die bei der CB[n]-Synthese beobachtet wird (siehe Schema 14, **61**→**60**; Days Experimente mit CB[8]). Demzufolge können CB[8] und höhere Homologe möglicherweise durch Synthese im wasserfreien sauren Milieu erhalten werden. Da die methylenverbrückte Glycoluril-Dimereinheit während der Isomerisierung nicht dissoziiert, sollte es zum zweiten möglich sein, die selektive Heterodimerisierung von Glycoluril-NH-Verbindungen wie **1** und cyclischen Glycolurilthern wie **68** zu nutzen, um CB[n]-Derivate mit funktionellen Gruppen in definierten Positionen und eventuell auch solche mit definierter Größe zu erhalten. Beispielsweise sagten wir voraus, dass CB[n]-Derivate aus verschiedenen Glycoluril-Derivaten (z. B. aus **1a** und **68**)



Schema 16. Isomerisierungen und ein möglicher Mechanismus.^[258]
 a) PTSA, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, Rückfluss. n.b. = nicht bestimmt.

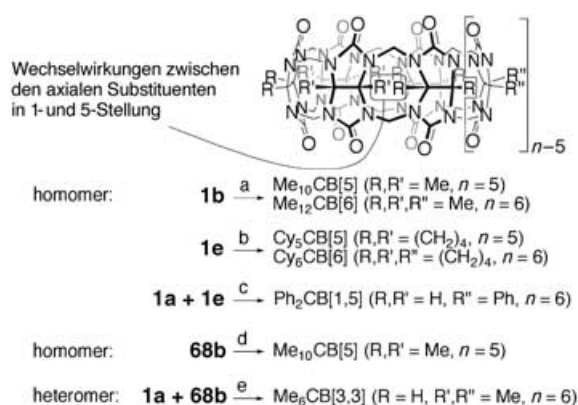
zugänglich sein sollten, in denen die Glycoluril-Einheiten abwechselnd in $\text{CB}[n]$ eingebaut sein könnten (z.B. $\text{R}_6\text{CB}[3,3]$, Schema 17).



Schema 17. Synthesevorschlag für $\text{CB}[n]$ -Derivate.

8.4. Synthese von $\text{CB}[n]$ -Derivaten

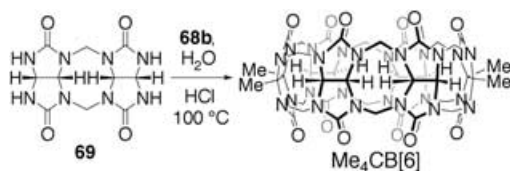
Für die Synthese von $\text{CB}[n]$ -Derivaten aus Glycolurilen (**1**) und Glycolurilthern (**68**) sind drei Strategien denkbar – zwei homomere Cyclisierungen und eine heteromere Cyclisierung. Beispiele für alle drei Reaktionswege sind inzwischen veröffentlicht worden (Schema 18). Stoddart et al. zeigten 1992, dass die homomere Cyclisierung von **68b** mit schlechter Ausbeute den pentameren Makrocyclus $\text{Me}_{10}\text{CB}[5]$ liefert (Schema 13).^[90,256] Miyahara und Mitarbeiter erhielten das mit NH_4^+ abgedeckte $\text{Me}_{10}\text{CB}[5]$ nach einer verbesserten Methode in 36 % Ausbeute und zeigten, dass der Ammonium-„Deckel“ mit Amberlite IRA410 entfernt werden kann.^[96] Keinan et al. berichteten kürzlich über ein



Schema 18. Synthese von $\text{CB}[n]$ -Derivaten. a) CH_2O , HCl, Erhitzen; b) CH_2O , HCl, Erhitzen; dann H_2SO_4 , H_2O , Erhitzen; c) CH_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 ; dann H_2O , 70–95 °C; d) HCl, H_2O , Erhitzen; e) HCl, LiCl, Erhitzen.

mit Pentandiamin derivatisiertes Polystyrolharz, das die Isolierung von $\text{Me}_{12}\text{CB}[6]$ ermöglicht.^[259] Auf ähnliche Weise konnten Kim und Mitarbeiter $\text{Cy}_5\text{CB}[5]$ in 16 % und $\text{Cy}_6\text{CB}[6]$ in 2 % Ausbeute durch die Cyclisierung von **1e** erhalten.^[253] Die bemerkenswerteste Eigenschaft von $\text{Cy}_5\text{CB}[5]$ und $\text{Cy}_6\text{CB}[6]$ ist ihre erhöhte Löslichkeit in Wasser (200 mM) und organischen Lösungsmitteln (bis zu 30 mM in MeOH, DMSO, DMF und CH_3CN), die bei der Konstruktion ionenselektiver Elektroden mit hoher Empfindlichkeit für Pb^{2+} oder Acetylcholin relativ zu möglicherweise störenden Kationen (K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Cu^{2+} bzw. Cholin) genutzt wurde. Nakamura und Mitarbeiter zeigten, dass aus Mischungen von **1a** und **1c** ein $\text{CB}[6]$ -Derivat mit einer einzigen Diphenylglycoluril-Einheit, $\text{Ph}_2\text{CB}[1,5]$, in einer bemerkenswerten Ausbeute von 30 % isoliert werden kann. $\text{Ph}_2\text{CB}[1,5]$ bildet sogar ein Rotaxan mit Spermin-Achse.^[201] Day et al. zeigten, dass **68b** mit hoher Ausbeute (85 %) zu $\text{Me}_{10}\text{CB}[5]$ reagiert.^[8]

Ein möglicher Nachteil bei der Verwendung von Glycoluril-Derivaten zur Synthese von $\text{CB}[n]$ ist die bevorzugte Bildung der kleineren Homologe $\text{CB}[5]$ und $\text{CB}[6]$. Dieses Ergebnis wird Wechselwirkungen der axialen Substituenten in 1- und 5-Stellung an benachbarten Glycoluril-Ringen zugeschrieben, die den methylenverbrückten achtegliedrigen Ring bilden. Diese Wechselwirkungen sollten mit steigender Größe von $\text{CB}[n]$ stärker werden.^[33,34] Um dieses Problem zu lösen, studierte Day die Bildung von $\text{CB}[n]$ aus substituierten und unsubstituierten Glycolurilen, da der Einbau von unsubstituierten Glycoluril-Einheiten die sterischen Wechselwirkungen herabsetzen sollte. So führt beispielsweise die heteromere Cyclisierung von **1a** und **68b** in 10 % Ausbeute zum D_{3h} -symmetrischen $\text{Me}_6\text{CB}[3,3]$, in dem sich substituierte und unsubstituierte Glycoluril-Einheiten abwechseln.^[247,251] $\text{CB}[5]$ - und $\text{CB}[7]$ -Derivate wurden in der Reaktionsmischung ebenfalls nachgewiesen, jedoch nicht isoliert. Eine vergleichbare heteromere Cyclisierung von **68b** und **69** liefert $\text{Me}_4\text{CB}[6]$ mit 30 % Ausbeute im Multigramm-Maßstab (Schema 19).^[260] Interessanterweise ist der Hohlraum von $\text{Me}_4\text{CB}[6]$ ellipsoid: Die Verbindung bildet einen Wirt-Gast-

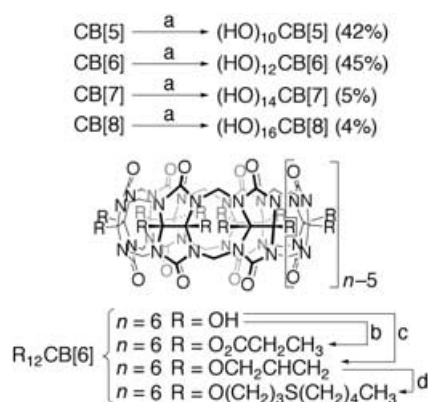


Schema 19. Synthese von $\text{Me}_4\text{CB}[6]$.

Komplex mit 2,2'-Bipyridin, in dem der aromatische Gast entlang der Längsachse des Innenraums orientiert ist.

8.5. Direkte Funktionalisierung von $\text{CB}[n]$

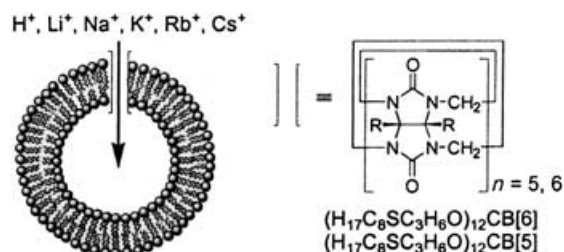
Ein Durchbruch in der Synthese von $\text{CB}[n]$ -Derivaten wurde kürzlich von Kims Gruppe mit der direkten Funktionalisierung von $\text{CB}[5]$ – $\text{CB}[8]$ erzielt.^[254] Schema 20 zeigt die



Schema 20. Direkte Funktionalisierung von $\text{CB}[n]$. a) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O , 85°C ; a) Et_3N , $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$, DMSO; b) NaH , DMSO, Allylbromid; c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$, $h\nu$.

Oxidation von $\text{CB}[5]$ – $\text{CB}[8]$ zu den perhydroxylierten Verbindungen $(\text{HO})_{2n}\text{CB}[n]$ mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in wässriger Lösung. Die Reaktion ist für $\text{CB}[5]$ und $\text{CB}[6]$ mit 42 bzw. 45 % Ausbeute bereits effizient genug, um die geringen Ausbeuten für $\text{CB}[7]$ und $\text{CB}[8]$ (ca. 5 %) zu verbessern, müssen die Reaktionsbedingungen jedoch noch optimiert werden. Es ist momentan nicht geklärt, wo die Gründe für die geringe Ausbeuten liegen, aber sie könnten mit der starken Bevorzugung von $\text{CB}[5]$ und $\text{CB}[6]$ bei der direkten Cyclisierung von Glycoluril-Derivaten zusammenhängen. $(\text{HO})_{12}\text{CB}[6]$ ist in DMSO und DMF gut löslich, sodass weitere Derivatisierungen möglich sind: $(\text{HO})_{12}\text{CB}[6]$ kann mit Propionsäureanhydrid zu $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_{12}\text{CB}[6]$ acyliert werden und reagiert mit Allylbromid zu $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O})_{12}\text{CB}[6]$, das wiederum photochemisch mit Pentanthiol zu $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{12}\text{CB}[6]$ umgesetzt werden kann. Diese wegweisenden Reaktion sind die ersten direkten kovalenten Derivatisierungen von $\text{CB}[n]$ -Verbindungen. $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O})_{12}\text{CB}[6]$ kann sogar kovalent an mit (3-Sulfanypropyl)triethoxysilan derivatisierte Folien gebunden werden. $(\text{HO})_{12}\text{CB}[6]$ kann kovalent an Siliciumdioxid gebunden und damit in der Chromatographie eingesetzt werden.^[48,261]

Kim et al. konnten ebenfalls die neuen Eigenschaften dieser lipophilen $\text{CB}[n]$ -Derivate demonstrieren. $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{12}\text{CB}[6]$ bildet beispielsweise beim Emulgieren Nanokügelchen von 50–150 nm Durchmesser.^[254] Sie zeigten kürzlich auch, dass $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{12}\text{CB}[6]$ und $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{10}\text{CB}[5]$ in unilamellare Vesikel eingebaut werden und dort als Ionenkanäle fungieren (Schema 21).^[262] Das $\text{CB}[6]$ -Derivat $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{12}\text{CB}[6]$ weist bei der Bindung von Ionen eine

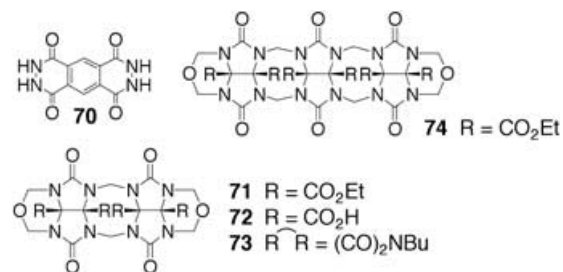


Schema 21. Lipophile $\text{CB}[5]$ - und $\text{CB}[6]$ -Derivate als Ionenkanäle.

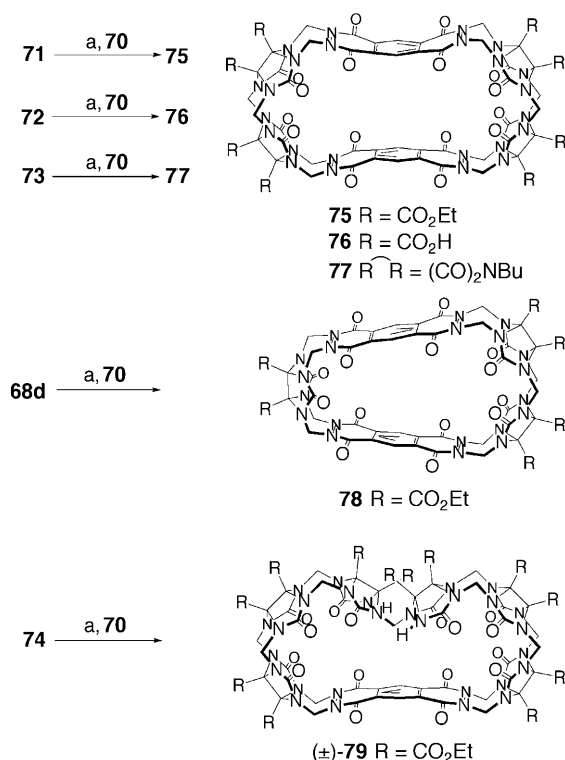
Selektivität auf $(\text{Li}^+ > \text{Cs}^+ \approx \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+)$, die entgegengesetzt zu der Reihenfolge von $\text{CB}[6]$ verläuft. Bemerkenswerterweise zeigt $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{12}\text{CB}[6]$ einen Ionenstrom von 5 pA (ca. 3×10^7 Ionen s^{-1}), der vergleichbar mit demjenigen von Gramicidin ist! Die kleineren Öffnungen in $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}_{10}\text{CB}[5]$ (2.4 Å) können dagegen nur Li^+ und Na^+ passieren. Lipophile $\text{CB}[n]$ -Derivate sind Anwärter für Anwendungen als Sensoren, in der Ionentrennung und als Komponenten in molekularen Maschinen.

8.6. Synthese von Cucurbit[n]uril-Analoga

Wir fanden, dass Phthalhydrazide als nucleophile Glycoluril-Surrogate ebenfalls unter Bildung von Methylenbrücken reagieren können. Aufgrund der oben beschriebenen mechanistischen Überlegungen spekulierten wir, dass Kombinationen von Bis(phthalhydrazid) **70** und den Glycoluril-ether-Bausteinen **68**, **71–73** und **74** $\text{CB}[n]$ -Analoga mit vorher bestimmten Größen, Formen und Funktionalisierungsmustern ergeben würden.^[246,248,263]



In Übereinstimmung mit diesen Erwartungen cyclisierte **70** mit **71**, **72** und **73** problemlos und in hohen Ausbeuten zu den $\text{CB}[6]$ -Analoga **75–77** (Schema 22). Auf ähnliche Weise ergibt **70** mit **68d** in geringer Ausbeute (6 %) das $\text{CB}[5]$ -Analogon **78**. Bemerkenswerterweise reagiert das methylen-

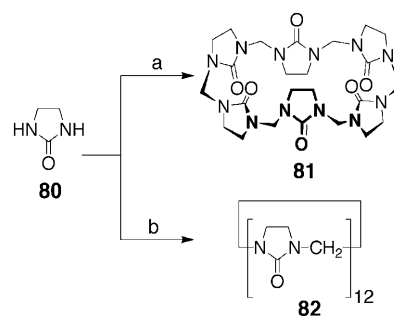


Schema 22. CB[n]-Analoga. a) MeSO₃H, 80 °C.

verbrückte Glycoluril-Trimer **74** mit **70** zum CB[7]-Analogon (±)-**79**, das einen einzelnen Bis(phthalhydrazid)-Baustein enthält, und nicht zu einem CB[8]-Analogon mit zwei solchen Bausteinen. Einige Eigenschaften dieser Cucurbit[n]uril-Analoga sollten erwähnt werden: 1) Ihre „Wände“ enthalten elektrochemisch, UV/Vis- und fluoreszenzaktive Einheiten; 2) ihre gestreckte Form (**75**: 5.9 × 11.2 × 6.9 Å; **78**: 5.6 × 9.8 × 6.2 Å; (±)-**79**: 5.7 × 11.3 × 4.3 Å) unterscheidet sie von den kreisförmigen CB[n]; 3) das C₂-symmetrische (±)-**79** ist chiral und enthält nur eine einzige verbrückende Methylengruppe, die direkt in den Hohlraum ragt; 4) in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster sind die Analoga sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löslich. Wie durch den Einschluss des *p*-Xylylendiammonium-Ions gezeigt wurde, behält das CB[6]-Analogon **77** das Komplexierungsvermögen der Stammverbindung bei.^[248]

8.7. Hemicucurbit[6]uril und Hemicucurbit[12]uril

Miyahara und Mitarbeiter erweiterten die CB[n]-Familie kürzlich um die Hemicucurbiturile, die sie durch säurekatalysierte Kondensation von Ethylharnstoff (**80**) erhielten (Schema 23).^[264] Interessanterweise wird Hemicucurbit[6]uril (**81**) in 94 % Ausbeute gebildet, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur in 4 N Salzsäure durchgeführt wird, während die Reaktion in 1 N Salzsäure bei 55 °C in 93 % Ausbeute zu Hemicucurbit[12]uril (**82**) führt. Eine Kristallstruktur

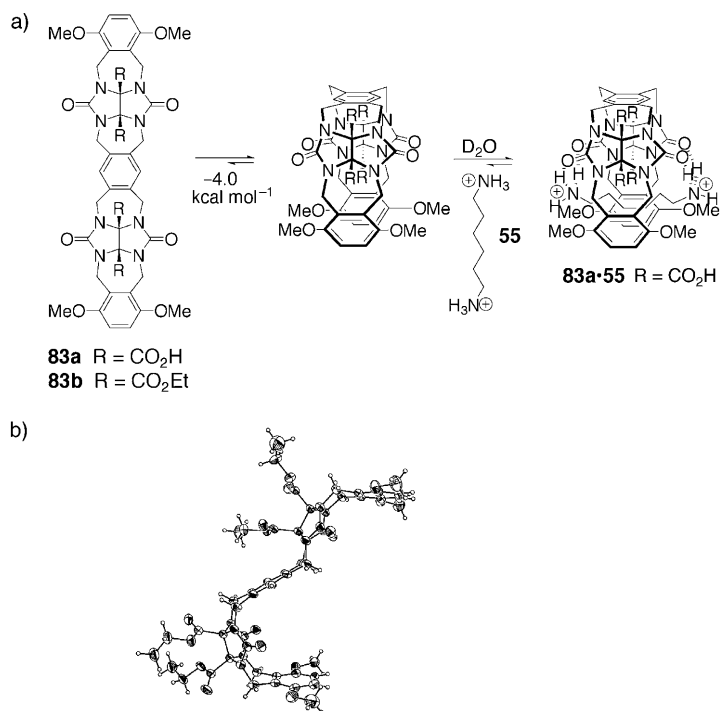


Schema 23. Synthese von **81** und **82**. a) CH₂O, 4 N HCl, RT; b) CH₂O, 1 N HCl, 55 °C.

turanalyse von **81** bestätigt die in Schema 23 gezeigte alternierende Anordnung. Im Unterschied zu CB[n] komplexiert **81** Metallkationen nicht, wohl aber kleine organische Moleküle wie HCONH₂ und HOCH₂CCH. Es ist erwähnenswert, dass Ethylenglycol durch Zugabe von 0.5 bis 5.0 Gew-% **82** geliert wird. Die Eigenschaften von **81** und **82** in der molekularen Erkennung und praktische Anwendungen dieser Verbindungen sind noch weitgehend unerforscht.

8.8. Synthese eines acyclischen Cucurbit[n]uril-Verwandten

Probleme bei der Makrocyclisierung sowie bezüglich der Stereochemie (Bildung von C- und S-Diastereomeren) erschweren die Synthese von CB[n]-Derivaten und Analoga, die den Anwendungsbereich der CB[n]-Familie drastisch erhöhen würden. Wir beschrieben daher kürzlich eine Synthesestrategie für einen acyclischen Verwandten von CB[n] (**83a**, Schema 24), der diese Probleme vermeidet und den-



Schema 24. a) Strukturen von **83a** und **83b** sowie eine schematische Darstellung von **83a·55**. b) Das a,a,s,a-Konformer von **83b** im Kristall.

noch die Komplexierungseigenschaften von CB[6] behält.^[245,263b] Auf der Grundlage von Ergebnissen von Nolte^[265] spekulierten wir, dass alternierende Glycoluril-Einheiten und aromatische Ringe in **83a** die a,a,a,a-Konformation stabilisieren würden, die ein acyclischer Verwandter von CB[n] aufweisen sollte. Tatsächlich zeigt Verbindung **83a** einige Eigenschaften, die charakteristisch für die CB[n]-Familie sind: 1) bevorzugte Bindung von positiv geladenen Gästen mit hohe Affinitäten, 2) längenabhängige Affinität für Alkandiammoniumionen, 3) Selektivität bezüglich Form und Größe der Gäste und 4) konkurrierende Bindung in Lösung vorhandener Alkalimetallionen. Die Verwendung noch längerer aromatischer Spacer könnte zu Verwandten von CB[n] führen, deren Eigenschaften in der molekularen Erkennung denjenigen der höheren CB[n]-Homologen entsprechen.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Cucurbit[6]uril feiert dieses Jahr seinen 100. Geburtstag! Erst 1981, im hohen Alter von 76, konnte die Struktur dieses ungewöhnlichen Makrocyclus von Mock und Mitarbeitern aufgeklärt werden. In ihren grundlegenden Arbeiten zu CB[6] zeigten sie 1) die hohe Affinität für Alkandiammoniumionen aufgrund von Ion-Dipol- und hydrophoben Wechselwirkungen, 2) die Selektivität der Wirt-Gast-Bindung bezüglich Größe, Form und funktionellen Gruppen, 3) die ungewöhnlich langsame Assoziation und Dissoziation von Gästen und 4) die Wirkungsweise als Enzym-Analogon. CB[6] ist zweifellos ein sehr leistungsfähiges Wirtssystem, aber eine Reihe von Problemen schränkte die Bandbreite möglicher Anwendungen ein. Aufgrund der guten Löslichkeit der α -, β - und γ -Cyclodextrine in Wasser, ihrer kommerziellen Verfügbarkeit in verschiedenen Größen, ihrer chemischen Funktionalisierbarkeit und ihrer Affinität zu einer großen Zahl von Gästen war CB[6] nicht in der Lage, die Cyclodextrine als System der Wahl für die molekulare Erkennung in wässriger Lösung zu verdrängen.

Heute sind die meisten dieser Probleme entweder teilweise oder vollständig gelöst, was neue Anwendungsbereiche für die CB[n]-Familie eröffnete. So erhöhen Salze die Löslichkeit von CB[6] so stark, dass molekulare Erkennung und Selbstorganisation in neutraler Lösung studiert werden können. Zur Jahrtausendwende wurde die CB[n]-Familie mit der Synthese von CB[5], CB[7], CB[8] und CB[10]-CB[5] durch die Gruppen um Kim und Day bedeutend erweitert. Die Eigenschaften dieser neuen, auch kommerziell erhältlichen CB[n]-Homologe in der molekularen Erkennung stehen denjenigen von CB[6] in nichts nach. Die molekulare Erkennung von CB[6], CB[7] und CB[8] kann durch chemische, elektrochemische und photochemische Parameter effektiv gesteuert werden. Diese Eigenschaften haben – zusammen mit der Aufklärung des Mechanismus von Komplexbildung und -dissoziation – zu Anwendungen von CB[n] in so verschiedenen Bereichen wie der Gasreinigung, Katalyse, molekularen Maschinen, Abwasseraufarbeitung, supramolekularen Polymeren, selbstorganisierenden und selbstsortie-

renden Systemen, Kristall-Engineering, SAMs und sogar in der Gentransfektion geführt.

Die verbleibende Aufgabe – die maßgeschneiderte Synthese von CB[n]-Derivaten, -Analoga und -Verwandten – wurde von uns und mehreren weiteren Gruppen in Angriff genommen. Vollständig und teilweise substituierte CB[5]- und CB[6]-Derivate können durch den Einsatz von substituierten Glycoluril-Derivaten nach dem konventionellen Protokoll für die CB[n]-Synthese erhalten werden. Neueren Datums ist die direkte Hydroxylierung von CB[5]-CB[8] durch Kims Gruppe. Wir haben CB[n]-Analoga und -Derivate durch die gezielte Kombination von Bausteinen synthetisiert. Diese CB[n]-Derivate zeichnen sich durch eine höhere Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln aus und weisen größtenteils dieselben Bindungseigenschaften auf wie das CB[6]-Stammsystem. CB[n]-Derivate wurden bereits als „molekulare Molekularsiebe“, zur Herstellung von ionenselektiven Elektroden, als Amphiphile für die Vesikelbildung, für die Funktionalisierung von Glassubstraten und als künstliche Ionenkanäle eingesetzt.

Viele der Voraussetzungen für eine supramolekulare Chemie von CB[n] – Verbesserung der Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, die (kommerzielle) Verfügbarkeit einer Reihe von CB[n]-Homologen unterschiedlicher Größe und die Entwicklung maßgeschneiderter Synthesemethoden für CB[n]-Derivate, -Analoga und -Verwandte – sind nun teilweise oder vollständig geschaffen worden. Wir und auch andere glauben, dass die CB[n]-Familie in der Lage sein wird, die Cyclodextrine als System der Wahl für die molekulare Erkennung in Wasser zu verdrängen. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von CB[n] in der molekularen Erkennung – starke Bindung, hohe Selektivität, einstellbare Geschwindigkeiten von Assoziation und Dissoziation sowie wirksame Methoden zur chemischen, elektrochemischen und photochemischen Steuerung der Bindung – lassen vermuten, dass die CB[n]-Familie wichtige Komponenten für die Konstruktion molekularer Maschinen und für die Nanotechnologie liefern wird. Das zweite Jahrhundert der Cucurbit[n]uril-Chemie hat begonnen, und es verspricht noch weit größere Fortschritte als das vergangene!

Addendum (6. Juli 2005)

Seit Einreichen der endgültigen Version dieses Aufsatzes sind eine Reihe weiterer Beiträge,^[266–299] Übersichten^[300–304] und Patente^[305–313] zu CB[n] erschienen.

Wir danken den talentierten und enthusiastischen Mitarbeitern, die am CB[n]-Projekt in unserer Gruppe beteiligt waren: Dariusz Witt, Arindam Chakraborty, Anxin Wu, Avril Williams, Christopher Burnett, Daniel Coady, Katie Chiles, Marie Ofori und Christian Ruspici. Unsere Arbeiten in diesem Gebiet wären ohne die Beiträge von Dr. James C. Fetting (Röntgenstrukturanalyse) und Dr. Yiu-Fai Lam (NMR-Spektroskopie) nicht möglich gewesen, und wir danken ihnen herzlich. Den National Institutes of Health (GM61854) und der University of

Maryland gebührt unser Dank für finanzielle Unterstützung.
L.I. ist Cottrell Scholar der Research Corporation.

Eingegangen am 15. Mai 2004,
veränderte Fassung am 19. Dezember 2004
Übersetzt von Dr. Frank Schaper, Basel

- [1] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 339, 1–37.
- [2] W. A. Freeman, W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7367–7368.
- [3] W. L. Mock, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 1–24.
- [4] R. Hoffmann, W. Knoche, C. Fenn, H.-J. Buschmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1507–1511.
- [5] J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 621–630.
- [6] K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 96–107.
- [7] J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 540–541.
- [8] A. I. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, B. Snushall, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8094–8100.
- [9] A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 285–287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 275–277.
- [10] T. J. Hubin, A. G. Kolchinski, A. L. Vance, D. H. Busch, *Adv. Supramol. Chem.* **1999**, 5, 237–357.
- [11] J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3419–3428.
- [12] H.-J. Buschmann, L. Mutihac, K. Jansen, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, 39, 1–11.
- [13] N. Kihara, T. Takata, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **2001**, 59, 206–218.
- [14] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* **2001**, 77, 247–255.
- [15] E. Schollmeyer, H.-J. Buschmann, K. Jansen, A. Wego, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2002**, 121, 39–42.
- [16] B. D. Wagner in *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 3 (Hrsg.: H. S. Nalwa), American Scientific, Kalifornien, **2003**, S. 1–57.
- [17] P. Cintas, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, 17, 205–220.
- [18] W. L. Mock in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 477–493.
- [19] H.-J. Buschmann, *Biol. Abwasserreinig.* **1997**, 9, 101–129.
- [20] K. Kim, *Perspect. Supramol. Chem.* **1999**, 5, 371–402.
- [21] K.-M. Park, J. Heo, S.-G. Roh, Y.-M. Jeon, D. Whang, K. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol A* **1999**, 327, 65–70.
- [22] J. Heo, S.-Y. Kim, S.-G. Roh, K.-M. Park, G.-J. Park, D. Whang, K. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol A* **2000**, 342, 29–38.
- [23] V. P. Fedin, O. A. Geras'ko, *Priroda* **2002**, 3–8.
- [24] O. A. Gerasko, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, 71, 741–760.
- [25] B.-H. Han, Y. Liu, *Youji Huaxue* **2003**, 23, 139–149.
- [26] M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, 52, 1041–1060.
- [27] M. J. Hardie, *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, 111, 139–174.
- [28] V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, 30, 151–158.
- [29] K. Kim, N. Selvapalam, D. H. Oh, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 50, 31–36.
- [30] K. Kim, H.-J. Kim in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. J. Atwood), Dekker, New York, **2004**, S. 390–397.
- [31] H.-J. Buschmann, H. Fink (Deutschland), DE 4001139, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, 114, 253475].
- [32] H.-J. Buschmann, C. Jonas, W. Saus (Deutschland), DE 4412320, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, 124, 65677].
- [33] H.-J. Buschmann, H. Fink, E. Schollmeyer (Deutschland), DE 19603377, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 205599].
- [34] A. I. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch (Unisearch Limited, Australien), WO 2000068232, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 133, 362775].
- [35] K. Kim, J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang (Postech Foundation, Südkorea), EP 1094065, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 134, 326547].
- [36] K. Kim, J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang (Postech Foundation, Südkorea), US 6365734B1, **2002** [*Chem. Abstr.* **2001**, 134, 326547z].
- [37] K. Taketsuji, R. Ito (Hakuto Co., Ltd., Japan), JP 2001146690, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 6819].
- [38] H. Blum, S. Sick, H. Salow, M. Kaussen (Deutschland), EP 1210966, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 21835].
- [39] A. M. Richter, M. Felicetti (Deutschland), WO 2002096553, **2002** [*Chem. Abstr.* **2003**, 138, 8757].
- [40] A. M. Richter, M. Felicetti (Deutschland), DE 10040242, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 136, 200050].
- [41] A. I. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch (Australien), US 2003140787, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, 139, 135453].
- [42] K. Kim, S.-Y. Jon, N. Selvapalam, D.-H. Oh (Postech Foundation, Südkorea), WO 2003055888, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, 139, 101129].
- [43] K. Kim, Y. J. Jeon, S.-Y. Kim, Y. H. Ko (Postech Foundation, Südkorea), WO 2003024978, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, 138, 264767].
- [44] K. Kim, J. Zhao, H.-J. Kim, S.-Y. Kim, J. Oh (Postech Foundation, Südkorea), WO 2003004500, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, 138, 89832].
- [45] Y. Miyahara (Sangaku Rentai Kiko Kyushu K. K., Japan), JP 2003212877, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 135, 6819].
- [46] S. Doering, S. Kainz, R. Roesmann (Henkel KGaA, Deutschland), WO 2004055258, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, 141, 90461].
- [47] K. E. Geckeler, F. Constabel (Südkorea), US 2004167328, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, 141, 207239].
- [48] K. Kim, R. Balaji, D.-H. Oh, Y.-H. Ko, S.-Y. Jon (Postech Foundation, Südkorea), WO 2004072151, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, 141, 207238].
- [49] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112; b) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009–1020; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021–1027.
- [50] *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1 Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests* (Hrsg.: G. W. Gokel), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [51] *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 2 Molecular Recognition: Receptors for Molecular Guests* (Hrsg.: F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [52] *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3 Cyclodextrins* (Hrsg.: J. Szejtli, T. Osa), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [53] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3893–4011.
- [54] R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3219–3232.
- [55] G. Wulff, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1–27.
- [56] J. R. Epstein, D. R. Walt, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 203–214.
- [57] J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3212–3225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3118–3130.
- [58] C. Marquez, F. Huang, W. M. Nau, *IEEE Trans. Nanobioscience* **2004**, 3, 39–45.
- [59] Thiocarbonylanaloga von Cucurbiturilen sind in der Patentliteratur erwähnt worden. Für DFT-Rechnungen siehe: F. Pichler, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 390, 214–219.
- [60] C. Márquez, R. R. Hudgins, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5806–5816.

- [61] H.-J. Buschmann, E. Cleve, K. Jansen, A. Wego, E. Schollmeyer, *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, *14*, 35–39.
- [62] P. Germain, J. M. Letoffe, M. P. Merlin, H.-J. Buschmann, *Thermochim. Acta* **1998**, *315*, 87–92.
- [63] H.-J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193*, 93–97.
- [64] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743–1753.
- [65] F. Trotta, M. Zanetti, G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *69*, 373–379.
- [66] H.-J. Buschmann, K. Jansen, C. Meschke, E. Schollmeyer, *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 135–140.
- [67] G.-L. Zhang, Z.-Q. Xu, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, Z. Tao, *Wuji Huaxue Xuebao* **2003**, *19*, 655–659.
- [68] K. Jansen, H.-J. Buschmann, A. Wego, D. Döpp, C. Mayer, H. J. Drexler, H. J. Holdt, E. Schollmeyer, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *39*, 357–363.
- [69] B. Honig, A. Nicholls, *Science* **1995**, *268*, 1144–1149.
- [70] K. N. Houk, A. G. Leach, S. P. Kim, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5020–5046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4872–4897.
- [71] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875–1917.
- [72] W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4440–4446. Der Auszug in Abschnitt 4.2.3 lautet im Original: „Formal replacement of the terminal hydrogen of *n*-hexylamine with another amino group enhances binding 1200-fold. [...] However, replacement of this hydrogen by a *hydroxyl* group contributes nothing to the stabilization of the complex. [...] While the alcohol (and ammonium ions) may be hydrogen bonded in the complex, in the absence of CB[6] they would also be fully hydrogen bonded. [...] The consequential feature of ammonium ions is that they are *charged*. [...] Hence, it is our understanding that the high specificity for ammonium ions is largely an electrostatic *ion-dipole attraction*.“
- [73] H.-J. Buschmann, K. Jansen, E. Schollmeyer, *Thermochim. Acta* **2000**, *346*, 33–36.
- [74] H. Fujiwara, H. Arakawa, S. Murata, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3891–3894.
- [75] R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7620–7626.
- [76] H.-J. Buschmann, E. Cleve, K. Jansen, E. Schollmeyer, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *437*, 157–163.
- [77] H.-J. Buschmann, E. Cleve, K. Jansen, A. Wego, E. Schollmeyer, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *40*, 117–120.
- [78] H.-J. Buschmann, K. Jansen, E. Schollmeyer, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 531–534.
- [79] X. X. Zhang, K. E. Krakowiak, G. Xue, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3516–3520.
- [80] W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3618–3619.
- [81] W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4706–4710.
- [82] W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2697–2699.
- [83] C. Meschke, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Thermochim. Acta* **1997**, *297*, 43–48.
- [84] A. V. Virovets, V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60*, 350–357.
- [85] C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3248–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3155–3160.
- [86] D. G. Samsonenko, A. V. Virovets, J. Lipkowski, O. A. Geras'ko, V. P. Fedin, *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 664–668.
- [87] Y.-M. Jeon, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9790–9791.
- [88] M. El Haouaj, Y. H. Ko, M. Luhmer, K. Kim, K. Bartik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 2104–2107.
- [89] D. Whang, J. Heo, J. H. Park, K. Kim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 83–85; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 78–80.
- [90] A. Flinn, G. C. Hough, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1550–1552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1475–1477.
- [91] H. Zhang, E. S. Paulsen, K. A. Walker, K. E. Krakowiak, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9284–9285.
- [92] Y. Shen, S. Xue, Y. Zhao, Q. Zhu, Z. Tao, *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 2694–2697.
- [93] D. M. Rudkevich, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 568–581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 558–571.
- [94] K. A. Kellersberger, J. D. Anderson, S. M. Ward, K. E. Krakowiak, D. V. Dearden, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11316–11317.
- [95] A. L. Rockwood, J. R. Van Orman, D. V. Dearden, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 12–21.
- [96] Y. Miyahara, K. Abe, T. Inazu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3146–3149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3020–3023.
- [97] H.-J. Buschmann, K. Jansen, E. Schollmeyer, *Thermochim. Acta* **1998**, *317*, 95–98.
- [98] H.-J. Buschmann, C. Meschke, E. Schollmeyer, *An. Quim. Int. Ed.* **1998**, *94*, 241–243.
- [99] K. Jansen, A. Wego, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Vom Wasser* **2000**, *94*, 177–190.
- [100] K. Jansen, A. Wego, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Vom Wasser* **2000**, *95*, 229–236.
- [101] H.-J. Buschmann, K. Jansen, E. Schollmeyer, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2000**, *37*, 231–236.
- [102] K. Jansen, H.-J. Buschmann, E. Zliobaite, E. Schollmeyer, *Thermochim. Acta* **2002**, *385*, 177–184.
- [103] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, L. Muthiac, *Thermochim. Acta* **2003**, *399*, 203–208.
- [104] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1997**, *29*, 167–174.
- [105] R. Neugebauer, W. Knoche, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 529–534.
- [106] M. El Haouaj, M. Luhmer, Y. H. Ko, K. Kim, K. Bartik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 804–807.
- [107] B. D. Wagner, A. I. MacRae, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10114–10119.
- [108] B. D. Wagner, S. J. Fitzpatrick, M. A. Gill, A. I. MacRae, N. Stojanovic, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1101–1104.
- [109] H.-J. Buschmann, T. Wolff, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *121*, 99–103.
- [110] S.-M. Liu, X.-J. Wu, F. Liang, J.-H. Yao, C.-T. Wu, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2004**, *25*, 2038–2041.
- [111] P. Mukhopadhyay, A. Wu, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6157–6164.
- [112] P. Ma, J. Dong, S. Xiang, S. Xue, Q. Zhu, Z. Tao, J. Zhang, X. Zhou, *Sci. China Ser. B* **2004**, *47*, 301–310.
- [113] B. D. Wagner, N. Stojanovic, A. I. Day, R. J. Blanch, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10741–10746.
- [114] K.-C. Zhang, T.-W. Mu, L. Liu, Q.-X. Guo, *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 558–561.
- [115] S. Choi, S. H. Park, A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, J. W. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.* **2003**, 2176–2177.
- [116] H.-J. Kim, W. S. Jeon, Y. H. Ko, K. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5007–5011.
- [117] W. Ong, M. Gómez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1791–1794.
- [118] W. Ong, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2214–2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2164–2167.
- [119] W. Ong, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1383–1385.
- [120] K. Moon, A. E. Kaifer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 185–188.
- [121] R. J. Blanch, A. J. Sleeman, T. J. White, A. P. Arnold, A. I. Day, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 147–149.
- [122] W. Ong, A. E. Kaifer, *Organometallics* **2003**, *22*, 4181–4183.
- [123] S. Lorenzo, A. Day, D. Craig, R. Blanch, A. Arnold, I. Dance, *CrystEngComm* **2001**, *49*, 1–7.

- [124] K. Yan, Z.-X. Huang, S.-M. Liu, L. Feng, C.-T. Wu, *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* **2004**, 9, 99–101.
- [125] N. J. Wheate, A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, C. Cullinane, J. G. Collins, *Chem. Commun.* **2004**, 1424–1425.
- [126] V. Sindelar, K. Moon, A. E. Kaifer, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2665–2668.
- [127] C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4515–4518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4387–4390.
- [128] J. Mohanty, W. M. Nau, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 1026–1031.
- [129] C. Marquez, U. Pischel, W. M. Nau, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3911–3914.
- [130] F. Constabel, K. E. Geckeler, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2071–2073.
- [131] L. Xu, S.-M. Liu, C.-T. Wu, Y.-Q. Feng, *Electrophoresis* **2004**, 25, 3300–3306.
- [132] a) W. S. Jeon, H.-J. Kim, C. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 1828–1829; b) W. S. Jeon, A. Y. Ziganshina, J. W. Lee, Y. H. Ko, J. K. Kang, C. Lee, K. Kim, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4231–4234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4097–4100; c) W. S. Jeon, E. Kim, Y. H. Ko, I. Huang, J. W. Lee, S.-Y. Kim, H.-J. Kim, K. Kim, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 89–93; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 87–91.
- [133] T. W. Mu, L. Liu, K. C. Zhang, Q. X. Guo, *Chin. Chem. Lett.* **2001**, 12, 783–786.
- [134] H.-J. Kim, J. Heo, W. S. Jeon, E. Lee, J. Kim, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1574–1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1526–1529.
- [135] J. W. Lee, K. Kim, S. Choi, Y. H. Ko, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 2692–2693.
- [136] Y. J. Jeon, P. K. Bharadwaj, S. W. Choi, J. W. Lee, K. Kim, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4654–4656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4474–4476.
- [137] J.-X. Liu, Z. Tao, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, J.-X. Zhang, *Wuji Huaxue Xuebao* **2004**, 20, 139–146.
- [138] E. V. Chubarova, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, V. P. Fedin, J. G. Platas, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 48, 31–35.
- [139] S.-Y. Kim, I.-S. Jung, E. Lee, J. Kim, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2177–2179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2119–2121.
- [140] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484–3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348–3391.
- [141] W. L. Mock, J. Pierpont, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1509–1511.
- [142] S. I. Jun, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 471–475.
- [143] J. W. Lee, K. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1042–1043.
- [144] J. W. Lee, S. Choi, Y. H. Ko, S.-Y. Kim, K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, 23, 1347–1350.
- [145] S. Y. Jon, Y. H. Ko, S. H. Park, H.-J. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1938–1939.
- [146] A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 806–807.
- [147] W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, M. Adhya, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5302–5308. Das in Abschnitt 6.1 übersetzte Zitat lautet: „that the complementarity between an enzyme and the transition state for its conducted reaction ought to be greater than that between enzyme and the reactants“.
- [148] W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, T. L. Manimaran, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3619–3620.
- [149] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004–2021.
- [150] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **1999**, 1509–1510.
- [151] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Macromolecules* **2004**, 37, 288–302.
- [152] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2002**, 496–497.
- [153] T. C. Krasia, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2002**, 22–23.
- [154] K. Kim, W. S. Jeon, J.-K. Kang, J. W. Lee, S. Y. Jon, T. Kim, K. Kim, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2395–2398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2293–2296.
- [155] K. Kim, D. Kim, J. W. Lee, Y. H. Ko, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 848–849.
- [156] H.-J. Buschmann, A. Gardberg, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1991**, 26, 153–157.
- [157] H.-J. Buschmann, D. Rader, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1991**, 26, 157–160.
- [158] H.-J. Buschmann, A. Gardberg, D. Rader, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1991**, 26, 160–162.
- [159] H.-J. Buschmann, C. Carvalho, U. Driessen, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1993**, 28, 176–179.
- [160] H.-J. Buschmann, A. Gardberg, D. Rader, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1993**, 28, 179–182.
- [161] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1994**, 29, 58–60.
- [162] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1997**, 32, 249–252.
- [163] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1998**, 33, 44–47.
- [164] H.-J. Buschmann, *Wiss. Ber. – Zentralinst. Festkörperphys. Werkstoffforsch.* **1990**, 44, 114–122.
- [165] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *WLB Wasser Luft Boden* **1991**, 35, 40–41.
- [166] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Textilveredlung* **1993**, 28, 182–184.
- [167] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *WLB Wasser Luft Boden* **1993**, 37, 50–51.
- [168] H.-J. Buschmann, *Vom Wasser* **1995**, 84, 263–269.
- [169] D. A. Dantz, Ö. Otyakmaz, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Vom Wasser* **1998**, 91, 305–314.
- [170] H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 14, 91–99.
- [171] D. A. Dantz, C. Meschke, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Supramol. Chem.* **1998**, 9, 79–83.
- [172] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, *Biol. Abwasserreinig.* **1997**, 9, 131–152.
- [173] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **1999**, 27, 38–42.
- [174] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, *Water Sci. Technol.* **1999**, 40, 425–433.
- [175] S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel, *Water Res.* **2001**, 35, 3309–3316.
- [176] A. Kornmüller, S. Karcher, M. Jekel, *Water Res.* **2001**, 35, 3317–3324.
- [177] K. Taketsuji, H. Tomioka, *Nippon Kagaku Kaishi* **1998**, 670–678.
- [178] K. Taketsuji, *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.* **1999**, 24, 119–120.
- [179] H. Isobe, N. Tomita, J. W. Lee, H.-J. Kim, K. Kim, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4424–4427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4257–4260.
- [180] Y.-B. Lim, T. Kim, J. W. Lee, S.-M. Kim, H.-J. Kim, K. Kim, J.-S. Park, *Bioconjugate Chem.* **2002**, 13, 1181–1185.
- [181] D. Whang, K.-M. Park, J. Heo, P. Ashton, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4899–4900.
- [182] S.-G. Roh, K.-M. Park, G.-J. Park, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 672–675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 638–641.
- [183] K.-M. Park, S.-Y. Kim, J. Heo, D. Whang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2140–2147.
- [184] Y. H. Ko, K. Kim, J.-K. Kang, H. Chun, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J. C. Fetters, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1932–1933.

- [185] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4295–4307.
- [186] Z.-Q. Xu, X.-Q. Yao, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, Z. Tao, J.-X. Zhang, Z.-B. Wei, L.-S. Long, *Huaxue Xuebao* **2004**, *51*, 1927–1934.
- [187] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Polym. Prepr.* **1999**, *40*, 585–586.
- [188] Y.-M. Jeon, D. Whang, J. Kim, K. Kim, *Chem. Lett.* **1996**, 503–504.
- [189] C. Meschke, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 59–63.
- [190] C. Meschke, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, *Polymer* **1998**, *40*, 945–949.
- [191] H.-J. Buschmann, E. Cleve, L. Mutihac, E. Schollmeyer, *Microchem. J.* **2000**, *64*, 99–103.
- [192] H.-J. Buschmann, K. Jansen, E. Schollmeyer, *Acta Chim. Slov.* **1999**, *46*, 405–411.
- [193] H.-J. Buschmann, A. Wego, E. Schollmeyer, D. Döpp, *Supramol. Chem.* **2000**, *11*, 225–231.
- [194] S.-M. Liu, X. Wu, Z. Huang, J. Yao, F. Liang, C.-T. Wu, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, *50*, 203–207.
- [195] X. He, G. Li, H. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 633–636.
- [196] X.-Y. He, J. Li, Y. Gao, H.-L. Chen, *Wuji Huaxue Xuebao* **2003**, *19*, 153–158.
- [197] Y. Tan, S. Choi, J. W. Lee, Y. H. Ko, K. Kim, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7161–7165.
- [198] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2001**, 253–254.
- [199] S. Choi, J. W. Lee, Y. H. Ko, K. Kim, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3526–3531.
- [200] J. W. Lee, Y. H. Ko, S.-H. Park, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 768–771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 746–749.
- [201] H. Isobe, S. Sato, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1287–1289.
- [202] A. Wego, K. Jansen, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, D. Döpp, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2002**, *43*, 201–205.
- [203] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831–4835.
- [204] D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451–452.
- [205] D. Whang, J. Heo, C.-A. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **1997**, 2361–2362.
- [206] D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11333–11334.
- [207] E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2811–2813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2699–2701.
- [208] E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 413–416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 399–402.
- [209] K.-M. Park, S.-G. Roh, E. Lee, J. Kim, H.-J. Kim, J. W. Lee, K. Kim, *Supramol. Chem.* **2002**, *14*, 153–158.
- [210] K.-M. Park, D. Whang, E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 498–508.
- [211] M. N. Sokolov, A. V. Virovets, D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, V. P. Fedin, R. Hernandez-Molina, W. Clegg, A. G. Sykes, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1725–1727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1659–1661.
- [212] V. P. Fedin, M. Sokolov, G. J. Lamprecht, R. Hernandez-Molina, M.-S. Seo, A. V. Virovets, W. Clegg, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6598–6603.
- [213] D. G. Samsonenko, J. Lipkowski, O. A. Gerasko, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, J. G. Platas, R. Hernandez-Molina, A. Mederos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2380–2388.
- [214] O. A. Gerasko, A. V. Virovets, D. G. Samsonenko, A. A. Tripol'skaya, V. P. Fedin, D. Fenske, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, *52*, 585–593.
- [215] M. N. Sokolov, T. V. Mitkina, O. A. Gerasko, V. P. Fedin, A. V. Virovets, R. Llusar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2440–2442.
- [216] S.-M. Liu, Z.-X. Huang, X.-J. Wu, F. Liang, C.-T. Wu, *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 1208–1210.
- [217] M. N. Sokolov, R. Hernández-Molina, W. Clegg, V. P. Fedin, A. Mederos, *Chem. Commun.* **2003**, 140–141.
- [218] J. Heo, S.-Y. Kim, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 675–678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 641–643.
- [219] D. G. Samsonenko, O. A. Gerasko, J. Lipkowski, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*, 1915–1918.
- [220] D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, A. V. Virovets, J. Lipkowski, D. Fenske, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, *52*, 2132–2139.
- [221] J. Heo, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 307–312.
- [222] W. A. Freeman, *Acta Crystallogr. B* **1984**, *40*, 382–387.
- [223] D. G. Samsonenko, A. A. Sharonova, M. N. Sokolov, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 10–15.
- [224] O. A. Gerasko, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, A. V. Gerasimenko, D. Fenske, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*, 1800–1805.
- [225] D. G. Samsonenko, A. V. Virovets, A. A. Sharonova, V. P. Fedin, D. Fenske, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 494–496.
- [226] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, A. V. Virovets, D. Fenske, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 31–38.
- [227] D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 345–349.
- [228] V. P. Fedin, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2227–2230.
- [229] M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, D. N. Dybtsev, E. V. Chubarova, A. V. Virovets, C. Vicent, R. Llusar, D. Fenske, V. P. Fedin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 63–68.
- [230] V. P. Fedin, A. V. Virovets, D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, K. Hegetschweiler, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 301–304.
- [231] M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, A. V. Virovets, K. Hegetschweiler, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2000**, *49*, 1877–1881.
- [232] D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, T. Weber, V. P. Fedin, *Zh. Neorg. Khim.* **2001**, *46*, 908–914.
- [233] M. N. Sokolov, A. V. Virovets, D. N. Dybtsev, E. V. Chubarova, V. P. Fedin, D. Fenske, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4816–4817.
- [234] O. A. Geras'ko, A. V. Virovets, D. N. Dybtsev, V. Klegg, V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2000**, *26*, 478–481.
- [235] V. P. Fedin, V. Gramlich, M. Wörle, T. Weber, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1074–1077.
- [236] M. N. Sokolov, R. Hernández-Molina, D. N. Dybtsev, E. V. Chubarova, S. F. Solodovnikov, N. V. Pervukhina, C. Vicent, R. Llusar, V. Fedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2335–2339.
- [237] R. Hernandez-Molina, M. Sokolov, P. Esparza, C. Vicent, R. Llusar, *Dalton Trans.* **2004**, 847–851.
- [238] D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, A. V. Virovets, N. V. Pervukhina, V. P. Fedin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 167–172.
- [239] A. V. Virovets, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, W. Clegg, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 319–321.
- [240] A. V. Virovets, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Acta Crystallogr. E* **2001**, *57*, 33–34.
- [241] O. A. Gerasko, D. G. Samsonenko, A. A. Sharonova, A. V. Virovets, J. Lipkowski, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*, 346–349.
- [242] M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, A. V. Virovets, W. Clegg, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, *50*, 1144–1147.
- [243] D. G. Samsonenko, O. A. Geras'ko, T. V. Mitkina, J. Lipkowski, A. V. Virovets, D. Fenske, V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**, *29*, 166–174.
- [244] T. V. Mitkina, O. A. Gerasko, M. N. Sokolov, D. Y. Naumov, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, *53*, 80–85.
- [245] C. A. Burnett, D. Witt, J. C. Fettingner, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6184–6191.

- [246] C. A. Burnett, J. Lagona, A. Wu, J. A. Shaw, D. Coady, J. C. Fetting, A. I. Day, L. Isaacs, *Tetrahedron* **2003**, 59, 1961–1970.
- [247] A. Chakraborty, A. Wu, D. Witt, J. Lagona, J. C. Fetting, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8297–8306.
- [248] J. Lagona, J. C. Fetting, L. Isaacs, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3745–3747.
- [249] A. Wu, A. Chakraborty, D. Witt, J. Lagona, F. Damkaci, M. A. Ofori, J. K. Chiles, J. C. Fetting, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5817–5830.
- [250] A. I. Day, R. J. Blanch, A. Coe, A. P. Arnold, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2002**, 43, 247–250.
- [251] A. I. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, *Molecules* **2003**, 8, 74–84.
- [252] K. Jansen, A. Wego, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, D. Döpp, *Des. Monomers Polym.* **2003**, 6, 43–55.
- [253] J. Zhao, H.-J. Kim, J. Oh, S.-Y. Kim, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4365–4367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4233–4235.
- [254] S. Y. Jon, N. Selvapalam, D. H. Oh, J.-K. Kang, S.-Y. Kim, Y. J. Jeon, J. W. Lee, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10186–10187.
- [255] A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 995–1006.
- [256] N.-Y. Shih, Dissertation, University of Illinois at Chicago, **1981** [Diss. Abst. Int. **1982-B**, 42, 4071].
- [257] K. S. Oh, J. Yoon, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9726–9731.
- [258] Im beschriebenen Mechanismus fängt ein Harnstoff-Stickstoffatom als Nucleophil die Iminiumion-Einheit von **66S** ab. Alternativ könnte ein Harnstoff-Sauerstoffatom in **66S** angreifen, was das intermediäre Auftreten des N-Acylammonium-Ions **67** vermeidet. Beide Mechanismen sind in Lit. [247] vollständig beschrieben worden.
- [259] S. Sasmal, M. K. Sinha, E. Keinan, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1225–1228.
- [260] Y. Zhao, S. Xue, Q. Zhu, Z. Tao, J. Zhang, Z. Wei, L. Long, M. Hu, H. Xiao, A. I. Day, *Chin. Sci. Bull.* **2004**, 49, 1111–1116.
- [261] S.-M. Liu, L. Xu, C.-T. Wu, Y.-Q. Feng, *Talanta* **2004**, 64, 929–934.
- [262] Y. J. Jeon, H. Kim, S. Jon, N. Selvapalam, D. H. Oh, I. Seo, C.-S. Park, S. R. Jung, D.-S. Koh, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15944–15945.
- [263] Andere Makrocyclen mit abwechselnden Glycoluril-Einheiten und aromatischen Ringen: a) J. W. M. Smeets, R. P. Sijbesma, F. G. M. Niele, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 928–929; b) B. A. Murray, G. S. Whelan, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1561–1567.
- [264] Y. Miyahara, K. Goto, M. Oka, T. Inazu, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5129–5132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5019–5022.
- [265] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6695–6696.
- [266] O. Braha, J. Webb, L.-Q. Gu, K. Kim, H. Bayley, *ChemPhys-Chem* **2005**, 6, 889–892.
- [267] H.-J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 125–127.
- [268] H.-J. Buschmann, L. Mutihac, R.-C. Mutihac, E. Schollmeyer, *Thermochim. Acta* **2005**, 430, 79–82.
- [269] E. V. Chubarova, D. G. Samsonenko, J. H. Platas, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *J. Struct. Chem.* **2004**, 45, 906–911.
- [270] H. Cong, F. Yang, Z. Tao, J.-X. Zhang, *Wuji Huaxue Xuebao* **2005**, 21, 349–356.
- [271] F. Constabel, K. E. Geckeler, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostruct.* **2004**, 12, 811–818.
- [272] L.-P. Dai, Z. Tao, Q.-J. Zhu, S.-F. Xue, J.-X. Zhang, X. Zhou, *Huaxue Xuebao* **2004**, 62, 2431–2440.
- [273] H. Fu, S. Xue, L. Mu, Y. Du, Q. Zhu, Z. Tao, J. Zhang, A. I. Day, *Sci. China Ser. B* **2004**, 34, 517–525.
- [274] H.-Y. Fu, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, Z. Tao, J.-X. Zhang, A. I. Day, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2005**, 52, 101–107.
- [275] O. A. Gerasko, E. A. Mainicheva, D. Y. Naumov, N. V. Kuratieva, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4133–4135.
- [276] X.-Y. He, J. Li, Y. Gao, H. Chen, *Wuji Huaxue Xuebao* **2003**, 19, 153–158.
- [277] Z.-S. Hou, Y.-B. Tan, Y.-L. Huang, Q. F. Zhou, *Huaxue Xuebao* **2005**, 63, 653–657.
- [278] Z.-S. Hou, Y.-B. Tan, C.-W. Wang, Y.-L. Huang, Q.-F. Zhou, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2005**, 26, 773–777.
- [279] H. Isobe, S. Sota, J. W. Lee, H.-J. Kim, K. Kim, E. Nakamura, *Chem. Commun.* **2005**, 1549–1551.
- [280] Y. J. Jeon, S.-Y. Kim, Y. H. Ko, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2122–2125.
- [281] S. Liu, X. Wu, Z. Huang, J. Yao, F. Liang, C. Wu, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 50, 203–207.
- [282] H.-K. Lee, K. M. Park, Y. J. Jeon, D. Kim, D. H. Oh, H. S. Kim, C. K. Park, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5006–5007.
- [283] R. G. Lin, L. S. Long, R. B. Huang, L. S. Zheng, S. W. Ng, *Acta Crystallogr. E* **2005**, 61, 885–888.
- [284] T. V. Mitkina, D. Y. Naumov, O. A. Gerasko, F. M. Dolgushin, C. Vicent, R. Llusar, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, 53, 2519–2524.
- [285] J. Mohanty, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3816–3820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3750–3754.
- [286] K. Moon, J. Grindstaff, D. Sobransingh, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5612–5615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5496–5499.
- [287] L. Mu, X.-K. Chen, S.-F. Xue, X. Zeng, Q.-J. Zhu, Z. Tao, *Spectrosc. Spectral Anal.* **2004**, 24, 231–232.
- [288] K.-M. Park, E. Lee, S.-G. Roh, J. Kim, K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 1711–1713.
- [289] M. Pattabiraman, A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2005**, 7, 529–532.
- [290] F. Pichierri, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 403, 252–256.
- [291] M. A. Rankin, B. D. Wagner, *Supramol. Chem.* **2004**, 16, 513–519.
- [292] V. Sindelar, M. A. Cejas, F. M. Raymo, A. E. Kaifer, *New J. Chem.* **2005**, 29, 280–282.
- [293] A. A. Tripolskaya, O. A. Gerasko, D. Y. Naumov, J. Lipkowski, V. A. Logvinenko, V. P. Fedin, *J. Struct. Chem.* **2004**, 45, 269–275.
- [294] B. D. Wagner, P. G. Boland, J. Lagona, L. Isaacs, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7686–7691.
- [295] F. Wei, S. Liu, L. Xu, C. Wu, Y. Feng, *Sepu* **2004**, 22, 476–478.
- [296] F. Wei, S.-M. Liu, G.-Z. Cheng, C.-T. Wu, Y.-Q. Feng, *Electrophoresis* **2005**, 26, 2214–2224.
- [297] S.-L. Yang, S.-F. Xue, Q.-J. Zhu, Z. Tao, J.-X. Zhang, X. Zhou, *Youji Huaxue* **2005**, 25, 427–431.
- [298] F. Zhang, T. Yajima, Y.-Z. Li, G.-Z. Xu, H.-L. Chen, Q.-T. Liu, O. Yamauchi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3468–3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3402–3407.
- [299] Y.-J. Zhao, S.-F. Xue, Y.-Q. Zhang, Q.-J. Zhu, Z. Tao, J.-X. Zhang, Z.-B. Wei, L.-S. Long, *Huaxue Xuebao* **2005**, 63, 913–918.
- [300] O. A. Gerasko, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1633–1646.
- [301] K. Kim, N. Selvapalam, D.-H. Oh, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 50, 31–36.
- [302] G. Li, Y. Feng, *Huaxue Tongbao* **2005**, 68, 1–8.
- [303] S. Liu, C. Wu, *Huaxue Jinzhan* **2005**, 17, 143–150.
- [304] T. Krasia, S. Khodabakhsh, D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Springer Ser. Mater. Sci.* 2004, 78, 41–64.
- [305] R. Bension (USA), US 2004214177, **2004** [Chem. Abstr. **2004**, 141, 328101].

- [306] A. I. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch (Unisearch Limited, Australien), WO 2005026168, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 336358].
- [307] L. Isaacs, J. A. Lagona (USA), US 2005080068, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 392447].
- [308] K. Kim, S.-Y. Jon, Y.-J. Jeon, D.-H. Oh, N. Selvapalam (Postech Foundation, Südkorea), WO 2005010004, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 183488].
- [309] K. Kim, D.-H. Oh, E. R. Nagarajan, Y.-H. Ko, S. Samal (Postech Foundation, Südkorea), WO 2005010058, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 177710].
- [310] E. Keinan (Technion Research and Development Foundation Ltd., Israel), WO 2005023816, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 316868].
- [311] K. Kim, J.-K. Kang, W.-S. Jeon, M. Noh, D. Kim, (Postech Foundation, Südkorea), WO 2005003136, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 110092].
- [312] K. Kim, J.-K. Kang, W.-S. Jeon, S.-Y. Jon, S. Narayanan, D.-H. Oh (Postech Foundation, Südkorea), WO2005003391, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 110030].
- [313] P. Wessig, U. Schedler (Deutschland), WO 2005016398, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, 142, 236090].
-