

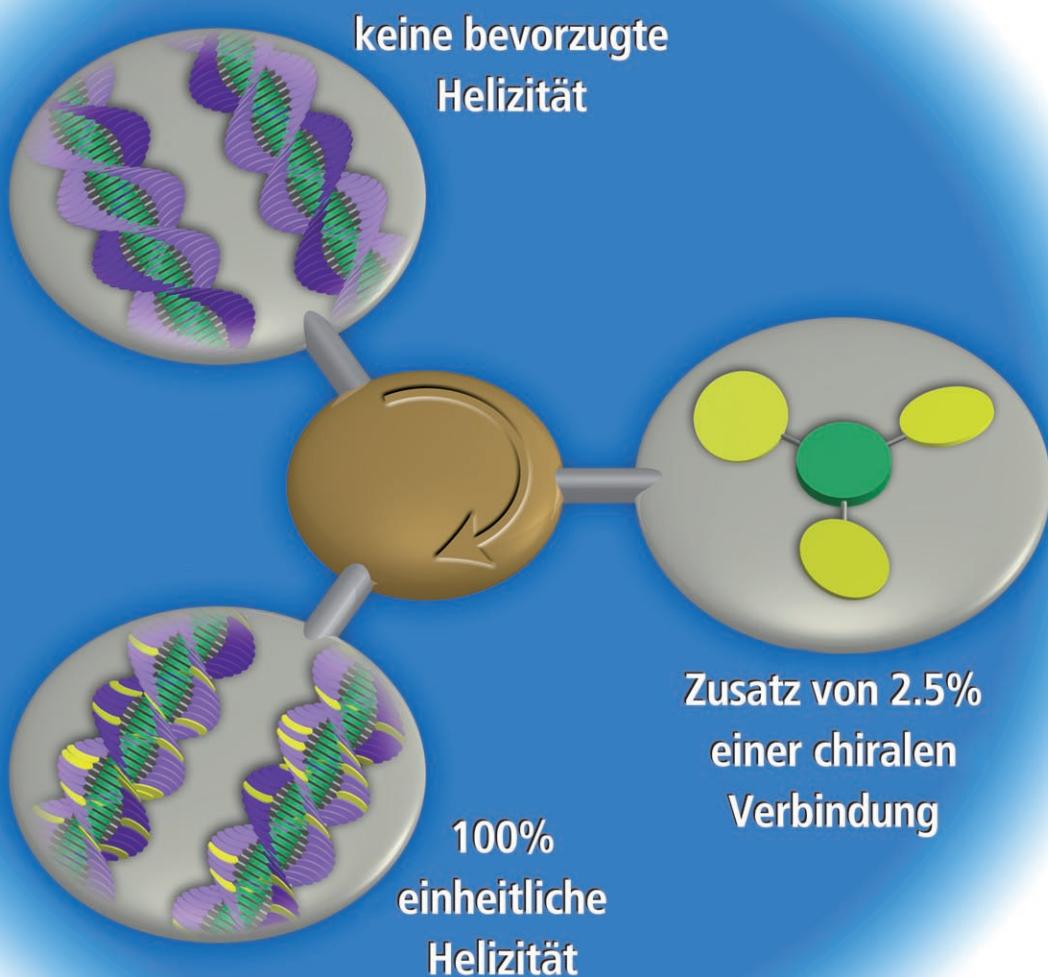
# Chiralitätsverstärkung in dynamischen supramolekularen Aggregaten

Anja R. A. Palmans und E. W. Meijer\*

**Stichwörter:**

Chiralität · Helizität · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

Professor David N. Reinhoudt zum  
65. Geburtstag gewidmet



**D**ie Frage nach dem Ursprung der Chiralität in biologischen Systemen löste die Suche nach nichtlinearen Effekten in der Katalyse aus, und man suchte nach Wegen, um ausgehend von minimalen Enantiomerenüberschüssen optisch reine Verbindungen zu erhalten. Intensiv erforscht wurde bereits die Chiralitätsverstärkung in Polymeren als Folge kooperativer Prozesse. Vor zehn Jahren wurde dieser Effekt erstmals auch für nichtkovalente, dynamische supramolekulare Systeme nachgewiesen. Seitdem hat sich gezeigt, dass auch für niedermolekulare Verbindungen eine Chiralitätsverstärkung möglich ist, wenn nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, hydrophobe und  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen aufeinander abgestimmt werden. Wir fassen die Resultate der letzten zehn Jahre zusammen und leiten daraus einige allgemeine Regeln ab. Eine Chiralitätsverstärkung kann zwar immer noch nicht sicher vorhergesagt werden, essenziell sind aber wohl ein ausgewogenes Verhältnis der beteiligten Wechselwirkungen und oftmals die Bildung eines intrinsisch chiralen Objekts sowie kooperative Aggregationsprozesse.

## 1. Einführung

Der Ursprung der Homochiralität biologischer Systeme hat über Jahrzehnte hinweg Rätsel aufgegeben, und dies wird sich wohl auch in näherer Zukunft nicht ändern.<sup>[1,2]</sup> Die zufällige Erzeugung minimaler Enantiomerenüberschüsse in Racematen könnte zu einer Ur-Asymmetrie in der präbiotischen Welt geführt haben, doch wäre die Bildung von Biomolekülen mit hohen Enantiomerenreinheiten nur dann erkläbar, wenn sich an solche zufälligen Ereignisse auch effiziente autokatalytische Prozesse angeschlossen hätten, die die Chiralität weitergeben und verstärken könnten.<sup>[3]</sup> Bei der Soai-Reaktion – der Alkylierung von Pyrimidylaldehyden mit Diisopropylzink zu einem chiralen Alkohol – katalysiert das zunächst in leichtem Überschuss gebildete Enantiomer die Entstehung von Produktmolekülen mit derselben Konfiguration, sodass die entsprechende Reaktion mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit abläuft als die Bildung seines Gegenstücks. Die Entdeckung dieser Reaktion machte deutlich, dass man ausgehend von nahezu racemischen Verbindungen zu enantiomerenreinen Produkten gelangen kann.<sup>[4]</sup> Die Chiralitätsverstärkung muss daher ein entscheidender Schritt bei der Entstehung der homochiralen Biomoleküle gewesen sein.

Polymere, die eine helikale Konformation einnehmen können, haben wichtige Einblicke in kooperative Prozesse und in die Chiralitätsverstärkung bei Makromolekülen geliefert.<sup>[5]</sup> Erste Untersuchungen von Green und Mitarbeitern zur Chiralitätsverstärkung in Polyisocyanaten, einer Klasse helikaler Polymere, ergaben, dass schon die Zugabe geringfügiger Mengen einer chiralen Verbindung eine der beiden Helizitäten verstärken und schließlich ein enantiomerenreines Polymer ergeben können.<sup>[6–8]</sup> Heute ist die Chiralitätsverstärkung in helikalen Polymeren wie Poly(phenylacetylenen), Polyisocyaniden und Polysilanen experimentell wie

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einführung</b>	9107
<b>2. Chiralitätsverstärkung in Makromolekülen</b>	9108
<b>3. Chiralitätsverstärkung in C<sub>3</sub>-symmetrischen scheibenförmigen Verbindungen</b>	9109
<b>4. Chiralitätsverstärkung bei anderen scheibenförmigen Verbindungen</b>	9115
<b>5. Kooperative Stapelung in helikalen selbstorganisierten Ureidopyrimidon- und Ureidotriazin-Polymeren</b>	9118
<b>6. Chiralitätsverstärkung in dynamischen Aggregaten mit Wasserstoffbrücken</b>	9120
<b>7. Verschiedene Systeme</b>	9122
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	9124

theoretisch gut erforscht.<sup>[9,10]</sup> Auch der Chiralitätstransfer auf helikale Polymere über nichtkovalente Wechselwirkungen wurde hinreichend belegt und in Übersichten zusammengefasst.<sup>[11–13]</sup> Weil die Beobachtungen an Polyisocyanaten für die Beschreibung der Chiralitätsverstärkung in nichtkovalenten Aggregaten entscheidend sind und zudem zahlreiche weitere Untersuchungen anstehen, werden wir hier die wichtigsten Resultate von Green und Mitarbeitern ansprechen.

In den vergangenen zehn Jahren wurden nun auch nicht-helikale Polymere und sogar gänzlich nichtkovalente Systeme auf eine Chiralitätsverstärkung hin untersucht. Kürzlich diskutierten Yashima und Maeda in einer Übersicht die Erkennung und Verstärkung von Chiralität in dynamischen helikalen Strukturen, vornehmlich helikalen Polymeren.<sup>[13]</sup> Übersichten zur Induktion von Helizität in supramolekularen Aggregaten und von Chiralität in Mesophasen liegen ebenfalls vor.<sup>[14–21]</sup> Unser Aufsatz stellt Studien an nichtkovalenten Systemen vor und beleuchtet die Faktoren, die die Chiralitätsverstärkung in diesen dynamischen supramolekularen Aggregaten bestimmen. Wir beschränken uns dabei auf Aggregate, die in Lösung aus Molekülen aufgebaut und durch

[\*] Dr. Ir. A. R. A. Palmans, Prof. Dr. E. W. Meijer  
Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry  
Eindhoven, University of Technology (Niederlande)  
Fax: (+31) 402451036  
E-Mail: E.W.Meijer@tue.nl  
Homepage: <http://www.chem.tue.nl/smo>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.org> oder direkt vom Autor erhältlich.

nichtkovalente Wechselwirkungen (wie Wasserstoffbrücken oder  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung) und/oder solvophobe Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Wir gehen überdies auf die Chiralitätsverstärkung in Foldameren ein; diese interessante Klasse von Oligomeren/Polymeren nimmt in bestimmten Lösungsmitteln eine helikale Konformation ein.

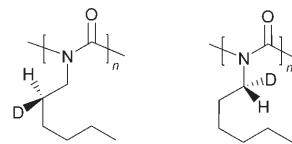
Die Untersuchung der Chiralitätsverstärkung in solchen dynamischen Aggregaten kann dabei helfen, die Entstehung enantiomerreiner Biopolymere aus racemischen Monomeren – oder nichtracemischen Monomeren mit geringfügigen Enantiomerenüberschüssen – durch einfache Mechanismen zu beschreiben, besonders dann, wenn das Monomer bei der Polymerisation in einem definierten, selbstorganisierten Zustand vorliegt.

## 2. Chiralitätsverstärkung in Makromolekülen

Bahnbrechende Arbeiten zur Synthese stereoregulärer Polymere aus Mischungen von achiralen und chiralen Vinylmonomeren sowie Mischungen von Enantiomeren belegen eine nichtlineare Abhängigkeit der optischen Aktivität der Polymere vom Enantiomerenüberschuss der Seitenketten.<sup>[5]</sup> Dieses Beobachtung wurde dadurch erklärt, dass das Polymermerrückgrat helikale Konformationen einnehmen kann; eine Kopplung der Asymmetrie von Seitenketten und Rückgrat würde dazu führen, dass ein Enantiomerenüberschuss in den Seitenketten eine der beiden Helizitäten begünstigt.

In den 1980er Jahren begannen Green und Mitarbeiter mit der Untersuchung von Polyisocyanaten, einer Klasse starrer helikaler Polymere. Poly(*n*-hexylisocyanat) war zunächst nicht optisch aktiv, da gleiche Mengen an *P*- und *M*-Helices vorlagen; infolge einer stereospezifischen Deuterierung in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung der Seitenkette wurde das Polymer jedoch optisch aktiv (Schema 1).<sup>[22]</sup> Beide Polyisocyanate ergaben bemerkenswert hohe  $[\alpha]_D$ -Werte und Circulardichroismus(CD)-Effekte, sodass eine Helizität im Überschuss vorliegen musste. Löste man Poly(*n*-hexylisocyanat) überdies in dem chiralen (*S*)-1-Chlor-2-methylbutan, so wurde auch für das achirale Polymer ein CD-Effekt beobachtet.<sup>[23]</sup> Chirale Chloralkane als Lösungsmittel führten zu einer Unterscheidung der beiden Helizitäten von Poly(*n*-hexylisocyanat) und bestimmten die Größe des CD-Effekts.<sup>[24]</sup>

Bei der Copolymerisation zu Poly(*n*-hexylisocyanat) unter Zusatz eines chiralen Monomers genügten schon kleine



**Schema 1.** Strukturformeln spezifisch deuterierter Poly(*n*-hexylisocyanate).

Mengen der chiralen Verbindung, um ein enantiomerenreines Polymer zu erhalten.<sup>[25,26]</sup> Mischungen chiraler Monomere lieferten gleichfalls Polyisocyanate, deren optische Aktivität eine nichtlineare Abhängigkeit vom Enantiomerenüberschuss zeigte.<sup>[27]</sup> Zwei Effekte beeinflussen die Chiralitätsverstärkung: das Befehlsprinzip („sergeants-and-soldiers“) und das Mehrheitsprinzip („majority-rules“). Beim Befehlsprinzip wird die Helizität einer großen Zahl zusammenwirkender achiraler Einheiten („Soldaten“) durch wenige chirale Einheiten („Sergeant“) vorgegeben; das Mehrheitsprinzip besagt hingegen, dass schon bei einem geringen Enantiomerenüberschuss die vom häufigeren Enantiomer bevorzugte Helizität stark begünstigt ist. Mithilfe des eindimensionalen Ising-Modells konnten die experimentell beobachteten Effekte quantifiziert werden.<sup>[24]</sup> Poly(*n*-hexylisocyanat) besteht aus links- und rechtsgängigen Helixregionen variabler Länge, die im Gleichgewicht vorliegen und deren durchschnittliche Länge durch die Gibbs-Energie bestimmt wird, die zur Umkehrung der Helizität benötigt wird. Je mehr Gibbs-Energie erforderlich ist, desto größer wird der durchschnittliche Abstand zwischen Punkten mit Helizitätsumkehrung sein. Führt man ein Stereozentrum in die Seitenkette ein, so wird eine Helizität bevorzugt (durch Diastereomerenbildung), und es ergibt sich eine Energiedifferenz pro Monomer zwischen der links- und der rechtsgängigen Helix. Eine Anpassung dieser Theorie an die experimentellen Daten ergab für die deuterierten Poly(*n*-hexylisocyanate) eine Energie für die Helizitätsumkehrung von 4 kcal mol<sup>-1</sup> und eine chiralitätsinduzierte Energiedifferenz von nur 1 cal mol<sup>-1</sup>. Die Methoden von Green und Mitarbeitern wurden in der Folge zur Untersuchung der intrinsischen Chiralität zahlreicher Poly(phenyl-acetylene), Polyisocyanide und Polysilane angewendet.<sup>[9]</sup>

Eine Chiralitätsverstärkung wird gewöhnlich durch Messungen des Circulardichroismus (CD) oder der optischen Rotationsdispersion (ORD) nachgewiesen. Die Intensität eines CD-Effekts bei einer bestimmten Wellenlänge oder die



Bert Meijer ist Professor für Molekulwissenschaften und Professor für organische Chemie an der Technischen Universität Eindhoven (Niederlande). Nach der Promotion an der Universität Groningen im Jahr 1982 (organische Chemie, unter Anleitung von Hans Wynberg) arbeitete er 10 Jahre für Philips und DSM, bevor er die Leitung der Arbeitsgruppe Makromolekulare und Organische Chemie an der Technischen Universität Eindhoven übernahm. Er beschäftigt sich mit supramolekularen Chemie, funktionellen organischen Materialien, chemischer Biologie und Stereochemie.

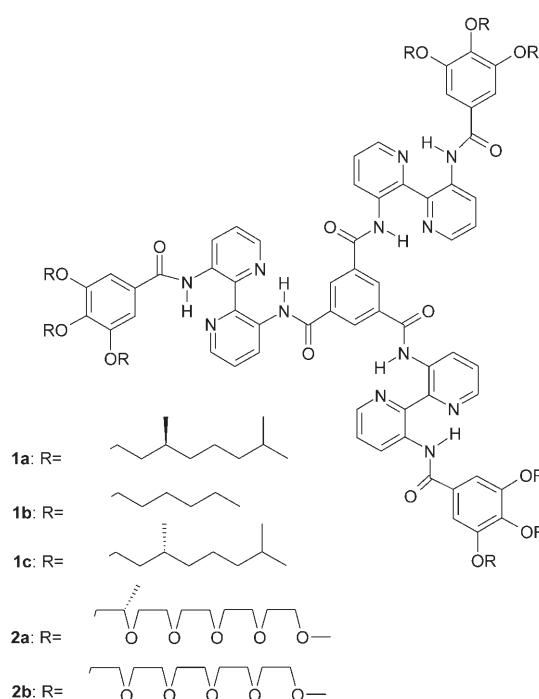


Anja Palmans studierte Chemie-Ingenieurwissenschaften an der Technischen Universität Eindhoven und promovierte 1997 in der Gruppe von Prof. E. W. Meijer. Von 1997 bis 1999 war sie als Postdoktorandin bei Prof. P. Smith an der ETH Zürich. Nach einer Industriertätigkeit bei DSM wurde sie 2002 Assistentprofessorin in der Arbeitsgruppe Makromolekulare und Organische Chemie an der Technischen Universität Eindhoven.

optische Rotation  $[\alpha]_D$  in Abhängigkeit von der Menge einer zusätzlichen chiralen Einheit sollten ein nichtlineares Verhalten zeigen. Bei Befehlsprinzip-Experimenten werden chirale Verbindungen zu den nichtchiralen Verbindungen gegeben, während in Mehrheitsprinzip-Experimenten Enantiomere in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt werden. In den vergangenen Jahren wurden etliche theoretische Modelle entwickelt, um die Effekte zu quantifizieren. Diese Modelle lieferten Informationen zu den Energiedifferenzen bei den einzelnen Prozessen.<sup>[9, 28–33]</sup>

### 3. Chiralitätsverstärkung in $C_3$ -symmetrischen scheibenförmigen Verbindungen

In den 1990er Jahren begannen wir unsere Untersuchungen zu scheibenförmigen  $C_3$ -symmetrischen Derivaten von Benzol-1,3,5-tricarboxamid in der supramolekularen Chemie. Verbindung **1** (Schema 2) wurde zunächst entwickelt, um



**Schema 2.** Hydrophobe und hydrophile scheibenförmige Verbindungen mit Bipyridineinheiten: **1a–c** und **2a,b**.

einen Zugang zu Molekülen mit einem großen planaren aromatischen Kern zu schaffen, die sich über einen großen Temperaturbereich flüssigkristallin verhalten.<sup>[34]</sup> Weil wir aber die Arbeiten von Greens Gruppe kannten, führten wir auch CD-Experimente aus, bei denen wir das chirale **1a** mit dem achiralen **1b** in Hexan mischten. Dabei beobachteten wir eine erstaunliche Verstärkung der Chiralität und waren so in der Lage, am Beispiel dieser Verbindungsklasse die Chiralität von dynamischen supramolekularen Aggregaten mit mehreren Komponenten zu studieren. Diese Entdeckung führte direkt zu der Frage, wie die beobachteten Effekte zustande kommen und welche Energien den Aggregationsprozess be-

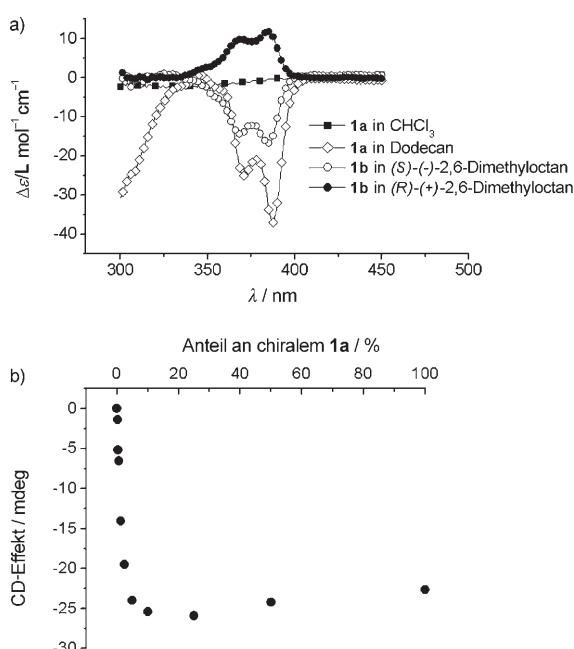
stimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Benzol-1,3,5-tricarboxamidderivaten synthetisiert und untersucht. Die wichtigsten Resultate dieser Experimente wollen wir hier vorstellen, da sie die Grundlage für das Studium kooperativer Effekte in chiralen Aggregaten bilden. Die Ergebnisse werden wir anschließend auch auf andere Systeme anwenden.

#### 3.1. Scheibenförmige Verbindungen mit einer 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridineinheit

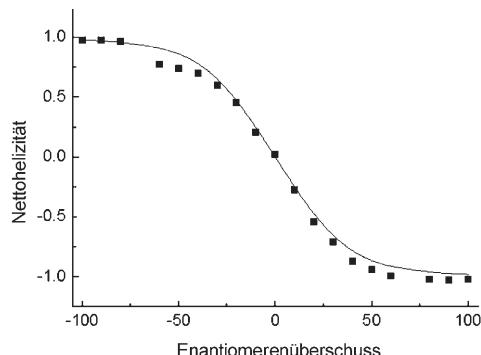
Die hoch viskosen Feststoffe **1a** und **1b** (Schema 2) wurden entworfen, weil man vermutete, dass sie flüssigkristalline Eigenschaften zeigen. Die Strukturen wurden mit optischer Polarisationsmikroskopie (POM), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Beide Derivate erwiesen sich als thermotrope Flüssigkristalle (LCs), die über einen großen Temperaturbereich ( $> 300$  K) eine kolumnare, hexagonal geordnete ( $\text{Col}_{\text{ho}}$ ) Phase einnehmen.<sup>[34]</sup> Die Quadruplettaufspaltung in Röntgenbeugungsexperimenten für das chirale **1a** und das achirale **1b** wurde einer helixartigen Anordnung der scheibenförmigen Moleküle innerhalb der Säulen zugeschrieben. Daraus schloss man, dass die supramolekulare Anordnung intrinsisch chiral sein müsse.

Gemäß Röntgenbeugungs- und UV/CD-spektroskopischen Experimenten blieb die chirale kolumnare Struktur der Mesophase erhalten, wenn die Verbindungen in Alkanen gelöst wurden. Der deutliche CD-Effekt der Bipyridinbande von **1a** in Hexan deutete darauf hin, dass eine der Helizitäten begünstigt sein sollte, da sich *P*- und *M*-helikale Säulen aus **1a** wie Diastereomere verhalten (Abbildung 1a).<sup>[35, 36]</sup> In Chloroform trat hingegen kein CD-Effekt auf, weil **1a** hier in Molekülform gelöst ist. Befehlsprinzip-Experimente in Hexan ergaben ein ausgeprägtes nichtlineares Verhalten des CD-Effekts, wenn eine geringe Menge des chiralen **1a** zu einer Lösung von **1b** gegeben wurde (Abbildung 1b). Eine Anpassung des theoretischen Modells von Hovinga an die experimentellen Daten ergab eine Assoziationskonstante  $K_{\text{ass}} = 5 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$  und zeigte, dass ein einziges Molekül **1a** die Helizität von 80 Molekülen des achiralen **1b** diktiert.<sup>[35]</sup>

Bei Mehrheitsprinzip-Experimenten mit Mischungen der Enantiomere **1a** und **1c** wurde eine nichtlineare Entwicklung des CD-Effekts in Abhängigkeit vom Enantiomerenüberschuss gefunden (Abbildung 2), was die starke Neigung dieser Systeme zur Chiralitätsverstärkung bestätigte.<sup>[37]</sup> Außerdem ergaben sich spiegelbildliche CD-Kurven, wenn das achirale **1b** in den chiralen Alkanen (*R*)-(–) und (*S*)-(+)2,6-Dimethyloctan gelöst wurde (Abbildung 1a). Diese Beobachtung war deswegen bemerkenswert, weil diese Lösungsmittel keine funktionellen Gruppen enthalten und die vier verschiedenen Substituenten am Stereozentrum einander sehr ähneln. Die Lösungsmittelmoleküle könnten sich entlang der peripheren Alkoxyketten der scheibenförmigen Moleküle anordnen und dadurch die Helizität vorgeben. All diese Resultate – auch das Verhalten gegenüber chiralen Lösungsmitteln – erinnern an die Befunde mit Poly(*n*-hexylisocyanat). Demnach sollten die theoretischen Modelle für Makromoleküle auch auf nichtkovalente Systeme anwendbar sein, wenn



**Abbildung 1.** a) CD-Spektren der chiralen Verbindung **1a**, in  $\text{CHCl}_3$  und in Dodecan, und der achiralen Verbindung **1b**, in  $(R)$ - $(-)$ - und in  $(S)$ - $(+)$ -2,6-Dimethyloctan. b) Die Chiralitätsverstärkung beim Mischen von Hexanolösungen von **1a** und **1b** führt zu einer nichtlinearen Änderung des CD-Effekts bezüglich der Zugabe von chiralem **1a** zu achiralem **1b**.

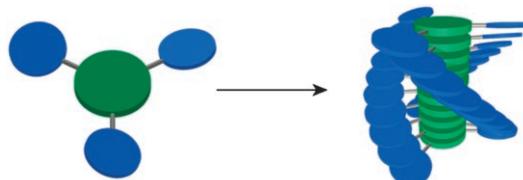


**Abbildung 2.** Die Nettohelizität in Abhängigkeit vom Enantiomerenüberschuss aus CD-Messungen für Mischungen von  $(S)$ -**1a** und  $(R)$ -**1c** in  $n$ -Octan bei  $20^\circ\text{C}$ . Die Kurve gibt die beste Anpassung der Theorie an das Experiment wieder.

man das dynamische Verhalten der supramolekularen Aggregate berücksichtigt.

Eine entscheidende Voraussetzung für die Chiralitätsverstärkung in supramolekularen Aggregaten ist das Vorliegen einer intrinsisch chiralen Konformation, die nicht durch Stereozentren in den Molekülen hervorgerufen wird. Die scheibenförmigen Bipyridinverbindungen **1** wurden als planare Moleküle entworfen, da intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Amid-NH-Gruppen und den N-Atomen der Bipyridineinheit vorliegen sollten und eine Konjugation der Amidgruppe mit dem aromatischen Kern vorausgesetzt wurde. Die beschriebenen Resultate lassen sich allerdings nur erklären, wenn man von einer nichtplanaren

Konformation ausgeht, in der die Bipyridin-„Flügel“ bezüglich des zentralen Benzolrings verdreht sind. In Alkanlösungsmittern ist die Packung der Moleküle in einem Stapel dann optimal, wenn alle Flügel in dieselbe Richtung verkippt sind, sodass jedes Molekül bevorzugt eine propellerförmige, chirale Konformation einnimmt. In Stäben aus solchen Propellern verbessert eine Verdrehung bezüglich der benachbarten Moleküle die Packung, und auf diesem Weg entsteht eine Helix (Abbildung 3). Diese Vermutung konnte nicht

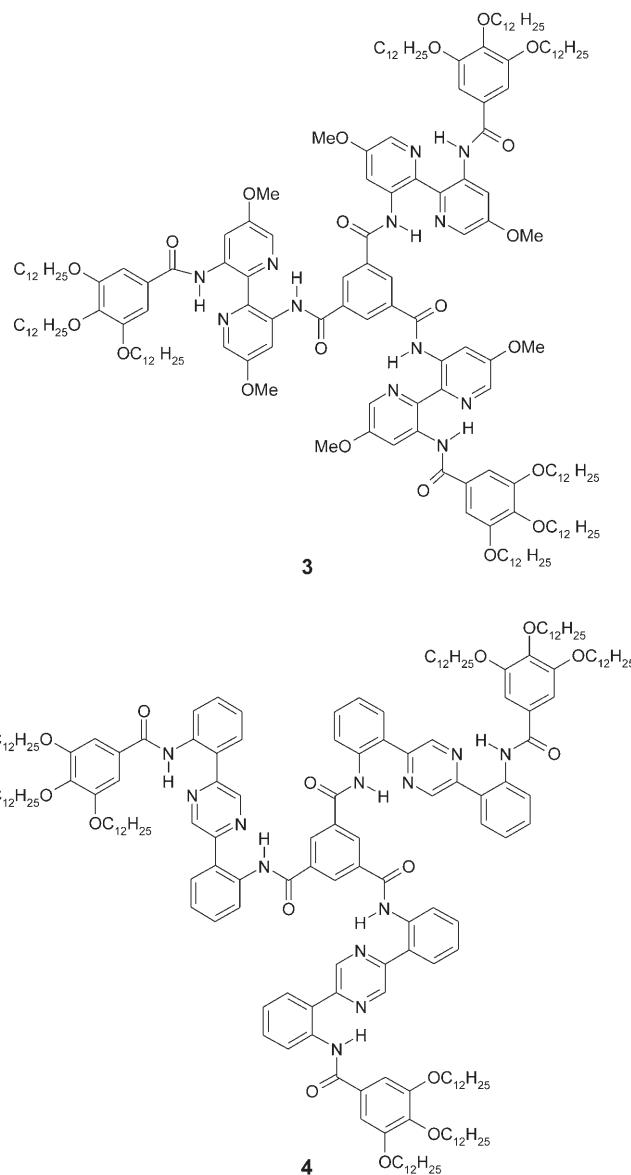


**Abbildung 3.** Die Propellerform von **1** (blau: Bipyridin-„Flügel“, grün: zentraler Benzolring) resultiert bei der Stapelung zu Säulen in einer helikalen Überstruktur.

direkt bestätigt werden, man ging allerdings davon aus, dass die Stapel durch dreifache intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen der zentralen Benzolringe benachbarter Moleküle stabilisiert werden. Für das achirale **1b** liegen gleiche Mengen an *P*- und *M*-Helices vor, aber bereits die Zugabe von nur einem Molekül des chiralen **1a** wird die Helizität vieler Moleküle von **1b** vorgeben. Dieser Prozess ist überaus dynamisch, denn die Zugabe einer geringen Menge an **1a** zum achiralen **1b** ist sofort an einem CD-Effekt abzulesen, was bedeutet, dass ein schneller Austausch zwischen den Molekülen in unterschiedlichen Stäben stattfinden muss.

Die Mehrheitsprinzip-Experimente wurden durch ein theoretisches Modell ergänzt. Die erforderliche Energie für einen „Fehleinbau“ (bei dem sich ein Monomer in einer Helix mit der von ihm nicht bevorzugten Gangrichtung befindet) und für eine Umkehrung der Helizität wurden durch eine Anpassung an die experimentellen Daten erhalten.<sup>[38]</sup> Ein Fehleinbau wiegt mit  $0.94 \text{ kJ mol}^{-1}$  ungefähr 8-mal weniger schwer als eine Umkehrung der Helizität ( $7.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Auch wenn eine entgegengesetzte Information an der Peripherie vorliegt, ist der Energiegewinn durch die Aggregation anscheinend immer noch größer als der Energieverlust durch einen Fehleinbau. Als Erklärung ließe sich anführen, dass sich das „falsche“ Enantiomer lediglich in der Orientierung einer Methylgruppe im ungeordneten aliphatischen Molekülteil unterscheidet. Ist es nur in geringen Mengen vorhanden, so wird sich dieses Nebenenantiomer der Helizität des Hauptenantiomers im Aggregat unterordnen.

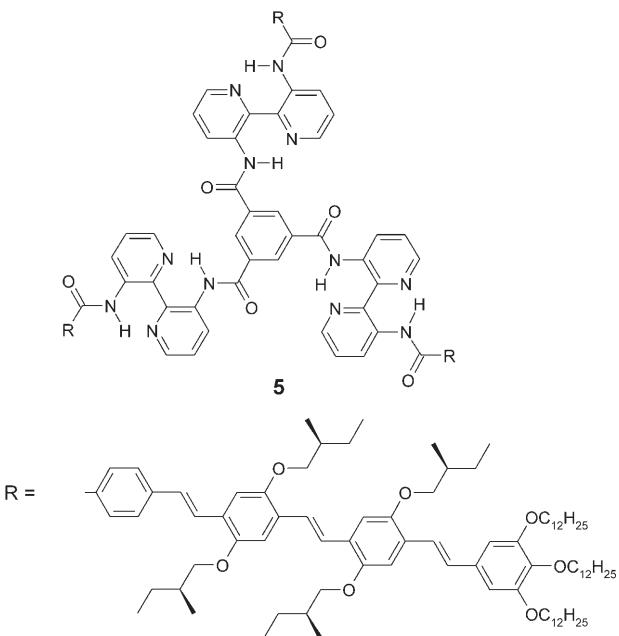
Wie wichtig es ist, dass die sekundären Wechselwirkungen genau abgestimmt sind, wenn eine definierte chirale Konformation aufgebaut werden soll, zeigte sich bei der Untersuchung des Aggregationsverhaltens analoger  $C_3$ -symmetrischer Verbindungen mit zusätzlichen Methoxysubstituenten an den Bipyridineinheiten (**3**) oder  $C_3$ -symmetrischer Moleküle mit Diphenylpyrazineinheiten (**4**, Schema 3).<sup>[39]</sup> UV-spektroskopische Messungen belegten eine stärkere Aggre-



**Schema 3.** In **3** und **4** liegen 5,5'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin- bzw. Diphenylpyrazineinheiten anstelle der Bipyridineinheit vor.

gation in **3** und **4**, die aufgrund von stärkeren  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen auch zu erwarten war; allerdings zeigten sie keinerlei Anzeichen von Chiralität im chiralen Lösungsmittel ((S)-(+)2,6-Dimethyloctan).

Auch die Peripherie der scheibenförmigen Verbindungen spielt eine wichtige Rolle. Dies wird deutlich, wenn man die Bipyridineinheit mit chiralen Oligo(phenylenvinylen)-Seitenketten (OPV) funktionalisiert: **5** (Schema 4) bildet stabile Aggregate, deren Chiralität aber nur schwach ausgeprägt ist, was auf konkurrierende  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen unterschiedlicher Stärke und Ausrichtung zurückgeführt wurde.<sup>[40]</sup> In allen betrachteten modifizierten Systemen wurde also die bei **1** entdeckte Fähigkeit zur Chiralitätsverstärkung zurückgedrängt durch ein unausgewogenes Verhältnis der unterschiedlichen Wechselwirkungen, die den Aggregationsprozess bestimmen, und es wurde kein definiertes chirales Objekt

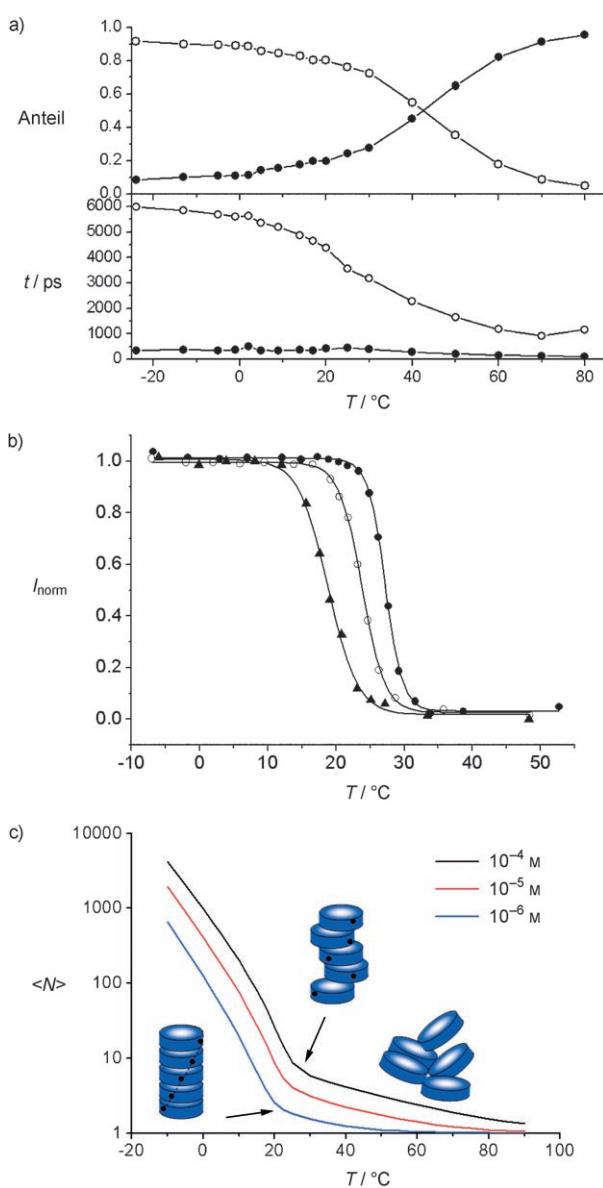


**Schema 4.** Die OPV-funktionalisierte  $C_3$ -symmetrische Verbindung **5** mit Bipyridineinheiten.

erhalten, in dem eine irgendwie geartete Kooperativität zu einer Chiralitätsverstärkung führt.

Nach dem Austausch der peripheren Alkoxyketten gegen hydrophile Oligo(ethylenoxid)-Ketten (Schema 2) konnten die scheibenförmigen Bipyridinverbindungen **2** in polaren Lösungsmitteln wie *n*-Butanol untersucht werden.<sup>[28,41]</sup> Anders als **1a** in Hexan, dessen Aggregation direkt mit dem Auftreten von Chiralität verbunden war, reagierte **2a** beim Erhitzen in *n*-Butanol gemäß einem Zweistufenprozess. Neutronenstreuungs-, CD- und Fluoreszenzexperimente ergaben, dass **2a** in *n*-Butanol zwei unterschiedliche Aggregate bildet; eines dieser Aggregate ist auf supramolekularer Ebene chiral, das andere nicht (Abbildung 4a,b).<sup>[41]</sup> Bei niedrigen Temperaturen liegen starre helikale Säulen vor, die achiral werden, bevor sich die Aggregate schließlich auflösen. Abbildung 4c zeigt, dass dieses Verhalten stark von der Konzentration abhängt.

Augenscheinlich kann *n*-Butanol die strukturgebenden sekundären Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beeinflussen, die der selbstorganisierten Struktur ihre Ordnung verliehen. Ungeachtet dessen wurde eine merkliche Chiralitätsverstärkung beobachtet, wenn **2a** und **2b** in *n*-Butanol bei 5 °C in einer Konzentration von  $10^{-4}$  M gemischt wurden<sup>[42]</sup> – ein Molekül **2a** gab dabei die Helizität von 400 Molekülen des achiralen **2b** vor. Diese Befehlsprinzip-Experimente sind stark zeitabhängig: Egal bei welcher Temperatur die Verbindungen gemischt wurden – der volle CD-Effekt war erst ungefähr zwei Stunden nach der Zugabe einer geringen Menge von **2a** zu einer Lösung des achiralen **2b** zu beobachten. Hier ist ein deutlicher Unterschied zum Verhalten von Mischungen aus **1a** und **1b** in Hexan zu verzeichnen, bei denen der maximale CD-Effekt unverzüglich nach dem Mischen eintrat. Es scheint, als würde die ausgeprägte Ordnung



**Abbildung 4.** a) Oben: Anteil aggregierter (○) und als Molekül gelöster Monomere (●) in einer  $10^{-6}$  M Lösung von **2a** in *n*-Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen. Unten: Lebensdauer  $t$  der beiden Spezies, aggregierte (○) und einzelne Moleküle (●), in Abhängigkeit von der Temperatur in derselben Lösung. b) Normierte Intensitäten der CD-Spektren von **2a** in *n*-Butanol bei 337 nm für drei Konzentrationen ( $10^{-6}$  ▲,  $10^{-4}$  ○ und  $10^{-2}$  M ●). c) Vorhersage der durchschnittlichen Zahl  $\langle N \rangle$  an Molekülen in einer Säule bei drei Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Pfeile markieren den Übergang zwischen achiralen und chiralen Aggregaten.

in den Säulen aus polaren scheibenförmigen Bipyridinverbindungen **2** einerseits die Dissoziation erschweren und andererseits zu einer großen Chiralitätsverstärkung führen. Ähnlich wie beim Chiralitätstransfer von chiralen Alkanlösungsmittern auf das achirale **1b** wurde bei **2b** in (2S)-(-)-Methyl-1-butanol die Chiralität des Lösungsmittels auf die helikalen Säulen übertragen.

Überraschenderweise blieb das dynamische Verhalten von **2a,b** auch in Wasser erhalten.<sup>[43]</sup> Die maximale Chiralität

wurde beobachtet, wenn 25–30 Mol-% **2a** bei 5 °C zu dem achiralen **2b** in Wasser gegeben wurden. Mit dem Modell von Hovinga wurden eine Assoziationskonstante  $K_{\text{ass}} = 1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$  sowie homochirale Helixbereiche von 12 Molekülen Länge ermittelt. Bei einer Konzentration von  $10^{-4}$  M liegen demnach Säulen mit Polymerisationsgraden bis 200 vor, und folglich werden 15–20 chirale Moleküle zum Aufbau homochiraler Säulen benötigt. Dies ist bemerkenswert, denn in der betrachteten Umgebung können die stabilisierenden intermolekularen Wechselwirkungen, die den Chiralitätstransfer vermitteln, nur deswegen existieren, weil durch die Aren-Aren-Wechselwirkungen eine hydrophobe Mikroumgebung erzeugt wird.

Studien der Lösungsmittelleffekte bei Aggregationsprozessen mit Keimbildung und Wachstum, die kürzlich für OPV-Triazine diskutiert wurden (siehe Abschnitt 5), könnten zur Aufklärung der Helixaggregation von **1** in Alkanen und von **2** in Wasser und Alkoholen beitragen.<sup>[44]</sup> Darüber hinaus wird es durch die Kombination von quantenchemischen Rechenverfahren und MAS-Festphasen-NMR-Experimenten möglich sein, das Auftreten schwer detektierbarer intermolekularer Wasserstoffbrücken direkt nachzuweisen und die relativen Beiträge der unterschiedlichen nichtkovalenten Wechselwirkungen zum Aggregationsprozess aufzuzeigen.<sup>[45]</sup>

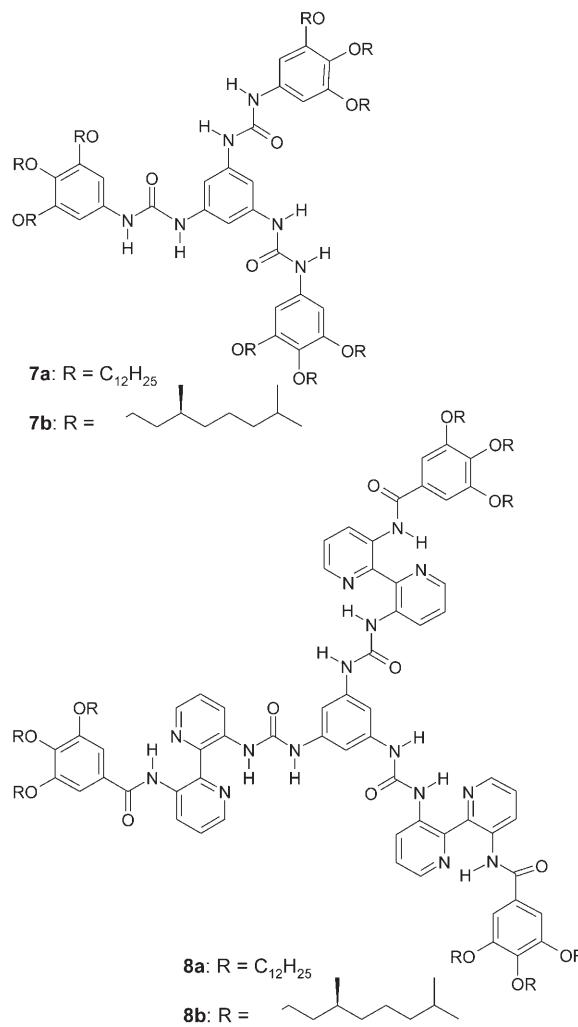
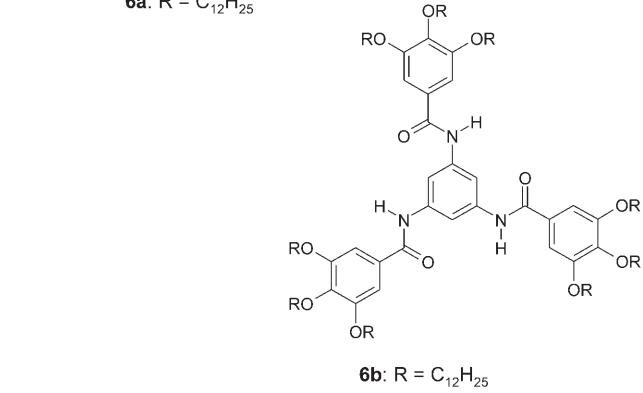
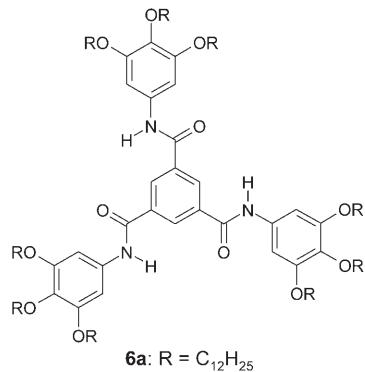
### 3.2. C<sub>3</sub>-symmetrische Verbindungen mit Harnstoffgruppen und invertierten Amidgruppen

Zusätzlich zu Veränderungen in der Peripherie der scheibenförmigen Benzol-1,3,5-tricarboxamidderivate auf die Chiralitätsverstärkung wurden auch Modifikationen am Kern detailliert untersucht (Schema 5).<sup>[46,47]</sup>

In **6a** wurden die Bipyridineinheiten weggelassen, sodass die Gallussäure-Funktionen direkt an den zentralen Ring geknüpft sind. **6a** bildet zwar eine kolumnare flüssigkristalline Phase, die kolumnare Struktur löst sich in unpolaren Lösungsmitteln aber vollständig auf. Invertiert man die drei Amidbindungen, erhält man die Trisamide **6b** mit den Stickstoffatomen am zentralen Ring (Schema 5), allerdings bleibt auch bei diesen Verbindungen die kolumnare Struktur in Lösung nicht erhalten.<sup>[40,46,47]</sup> Dies gelang hingegen für Verbindung **7** in Alkanen durch den Wechsel von einem zentralen Trisamid zu einem Benzolring mit drei Harnstoffsubstituenten,<sup>[46]</sup> und beim Mischen von **7a** und **7b** in Heptan wurde sogar eine Chiralitätsverstärkung beobachtet. Der Effekt fiel allerdings deutlich schwächer aus als für die scheibenförmigen Bipyridinverbindungen **1** und **2**: Die Kooperationslänge betrug nur zwei Moleküle, und es trat eine starke Hysterese auf.

Der Austausch der drei zentralen Amidgruppen gegen drei Harnstoffeinheiten wurde auch für scheibenförmige Bipyridinverbindungen untersucht. Die Verbindungen **8a,b** verhielten sich flüssigkristallin und lagen in Alkanlösung zu Säulen gestapelt vor. Befehlsprinzip-Experimente sprachen jedoch gegen eine Chiralitätsverstärkung. Anscheinend beeinträchtigen die stärkeren Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffgruppen das dynamische Verhalten der supramolekularen Aggregate erheblich. Dies ist ein weiterer Beleg

Chiralitätsverstärkung



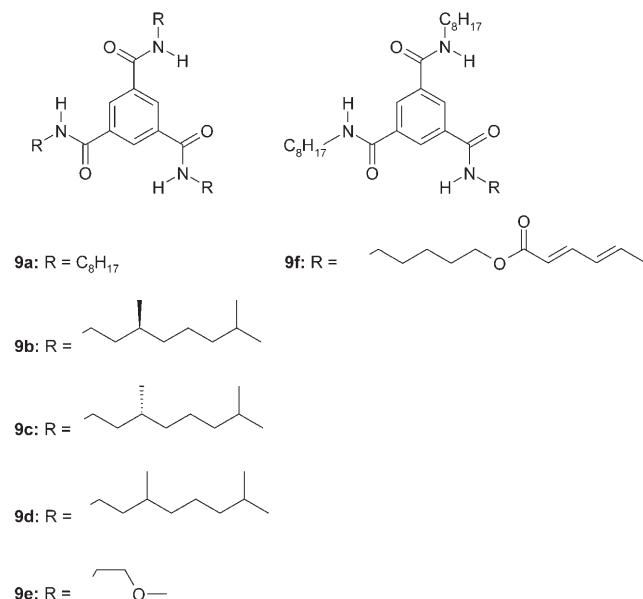
**Schema 5.** Die scheibenförmigen Verbindungen **6–8** mit unterschiedlichen Kernen.

dafür, dass die unterschiedlichen Wechselwirkungen genau ausbalanciert sein müssen, damit eine Chiralitätsverstärkung gelingen kann.

**3.3. N,N',N''-Trialkylbenzol-1,3,5-tricarboxamidderivate**

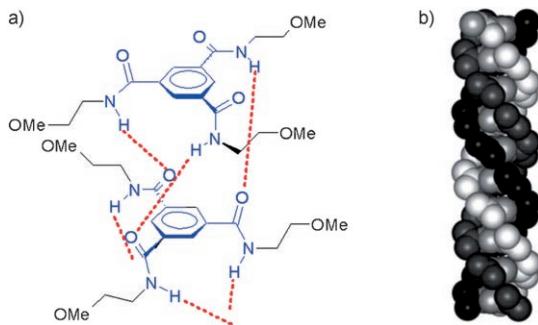
Scheibenförmige Bipyridinverbindungen sind faszinierende Versuchsobjekte, wenn man Einflüsse auf Aggregationsprozesse und den Chiralitätstransfer herausarbeiten will, die letztlich Einblicke in die Chiralitätsverstärkung in dynamischen Aggregaten gewähren könnten. Wegen ihrer komplexen Molekülstrukturen blieben wichtige Fragen zu diesen Phänomenen aber unbeantwortet – etwa nach dem Grund für das Auftreten der CD-Effekte oder nach der Bedeutung von Wasserstoffbrücken für den Aggregationsprozess. Daher vereinfachten wir das System, indem wir die Bipyridineinheiten wegließen, und untersuchten die N,N',N''-Trialkylbenzol-1,3,5-tricarboxamide als Grundstruktur für scheibenförmige Verbindungen mit Benzol-1,3,5-tricarboxamideinheiten.

Auch diese N,N',N''-Trialkylbenzol-1,3,5-tricarboxamide (Schema 6) zeigten eine deutliche Chiralitätsverstärkung, die durch Mischen von achiralem **9a** mit chiralem **9b** (Befehlsprinzip-Experiment) und für Mischungen der chiralen Verbindungen **9b** und **9c** mit dem achiralen **9a** (Experiment mit „verdünntem Mehrheitsprinzip“) nachgewiesen wurde. Die Energien für Helizitätsumkehrung und Fehleinbau lagen in derselben Größenordnung wie für die Tricarboxamide mit Bipyridingruppen, und der mittlere Abstand zwischen Helizitätsumkehrungsstellen wurde auf 225 Monomereinheiten geschätzt.<sup>[48,49]</sup> Matsunaga et al. hatten diese Verbindungen bereits zuvor auf thermotropes flüssigkristallines Verhalten untersucht,<sup>[50,51]</sup> und Hanabusa und Mitarbeiter konnten in einigen Lösungsmitteln die Bildung von Organogelen nachweisen.<sup>[52,53]</sup> Die effiziente Gelierung erklärten sie mit einer



**Schema 6.** Die Benzol-1,3,5-tricarboxamidderivate **9a–f**.

Kombination aus intermolekularen Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylseitenketten. Am wichtigsten war aber die Beschreibung der Kristallstruktur von *N,N',N''*-Tris(2-methoxyethyl)benzol-1,3,5-tricarboxamid (**9e**) durch Lightfoot et al.<sup>[54]</sup> Ihre Röntgenstrukturanalyse belegte eindeutig, dass ein tripelhelikales Wasserstoffbrückennetzwerk vorliegt, das der  $\alpha$ -Helix in Proteinen entspricht (Abbildung 5). Die Amideinheiten sind

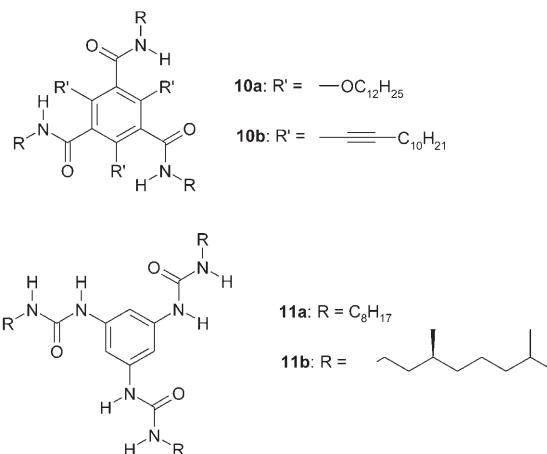


**Abbildung 5.** a) Dreifache intermolekulare Wasserstoffbrücken in Molekülstapeln der scheibenförmigen Verbindung **9e**. b) Dreidimensionale Ansicht des tripelhelikalen Wasserstoffbrückennetzwerks von **9e**.

um ungefähr  $40^\circ$  aus den Ebenen der zentralen Benzolringe herausgedreht. Die vorgeschlagene Propellerform aus Flügeln und zentraler Nabe (siehe Abschnitt 3.1) könnte demnach entscheidend für einen effizienten Chiralitätstransfer in allen diskotischen Benzol-1,3,5-tricarboxamidderivaten sein.

Dank seiner einfachen Struktur ließ sich **9** detailliert durch IR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung charakterisieren. Eine markante Bande für die NH-Streckschwingung eines Amids mit intermolekularen Wasserstoffbrücken, die im Festkörper bei  $3223\text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde, war auch in hoch verdünnten Alkanlösungen ( $10^{-5}\text{ M}$  in Cyclohexan) zu erkennen;<sup>[48,49]</sup> diese Wechselwirkung könnte somit die kolumnare Struktur stabilisieren. Das viskoelastische Verhalten von Gelen aus **9d** wurde von Shikata et al. mit rheologischen Methoden, IR- und CD-Spektroskopie untersucht.<sup>[55–57]</sup> Interessanterweise erhöhte die Zugabe des *S*-Enantiomers **9b** die Zahl an Amidgruppen mit Wasserstoffbrücken (gemäß IR-Spektroskopie), und rheologische Messungen ergaben eine längere Relaxationszeit des Systems. Ein Überschuss der einen Helizität gemäß dem Mehrheitsprinzip resultierte, wenn **9b** zu dem Racemat **9d** (aus den Enantiomeren **9b** und **9c**) gegeben wurde.<sup>[58]</sup>

Durch Einführen von Alkoxy- oder Alkinylsubstituenten in 2-, 4- und 6-Stellung der 1,3,5-Tricarboxamideinheit werden sterisch befrachtete Arene erhalten (Schema 7).<sup>[59–64]</sup> Das reine Alkoxyderivat **10a** aggregiert zu Säulen, und die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken in der Mesophase wird durch eine Bande für die NH-Streckschwingung bei  $3295\text{ cm}^{-1}$  angezeigt.<sup>[62]</sup> Tragen die Amidgruppen chirale Seitenketten, so liegen selbst in Lösung Säulen mit einer bevorzugten Helizität vor.<sup>[63]</sup> Diese chiralen Säulen ordnen sich ihrerseits in konzentrierten Lösungen zu Überhelices an, die circular polarisiertes Licht reflektieren. **10b** enthält Alkinyl-

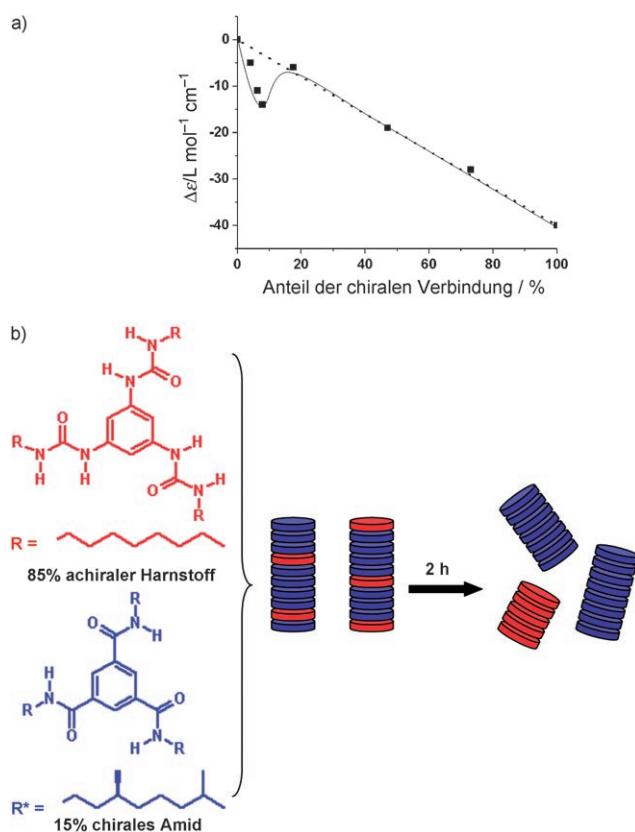


**Schema 7.** Die beobachteten Benzol-1,3,5-tricarboxamidderivate **10a,b** und die Harnstoffderivate **11a,b**.

anstelle der Alkoxygruppen und nimmt im Festkörper wie in Lösung eine kolumnare Struktur ein.<sup>[60,64]</sup> Befehlsprinzip- und Mehrheitsprinzip-Experimente zu dieser interessanten Klasse befrachteter Arene sollten detaillierte Informationen über die Kooperativität des Stapelungsprozesses und die dabei auftretenden Energien liefern.

Der Austausch der Amid- gegen Harnstoffgruppen führte zu **11a** und **11b**, die zusätzliche Wasserstoffbrücken bilden können (Schema 7).<sup>[46]</sup> Diese Verbindungen waren nicht stabil genug für eine gründliche Studie ihrer thermotropen flüssigkristallinen Eigenschaften; IR-spektroskopische Untersuchungen ließen aber erkennen, dass in den geordneten (flüssig)kristallinen Phasen Wasserstoffbrücken vorlagen. Das chirale Derivat **11b** zeigte einen geringen CD-Effekt in Alkanlösung, der auf das Vorliegen geordneter Stapel hindeutet. Nach dem Vereinigen von Lösungen von **11a** und **11b** ( $10^{-4}\text{ M}$ ) blieben die CD-Effekte nicht dauerhaft bestehen, woraus sich schließen lässt, dass die gebildeten Aggregate thermodynamisch instabil waren. Das Mischen von Lösungen des achiralen Harnstoffderivats **11a** mit dem chiralen Amid **9b** illustriert, welche Auswirkungen es auf ein solches System hat, wenn die Wasserstoffbrücken-Bindungsstellen nicht ausreichend aufeinander abgestimmt sind: Wird **9b** (5–20%) zu **11a** gegeben, tritt zunächst eine Chiralitätsverstärkung ein (Abbildung 6a), eine weitere Zugabe von **9b** führt jedoch zu einer linearen Abhängigkeit des CD-Effekts von der Menge an chiralem **9b**. Außerdem verschwindet der CD-Effekt in der Mischung aus 15% chiralem **9b** und 85% achiralem **11a** langsam. Als Grund hierfür wurde eine Phasentrennung der Amid- und der Harnstoffmoleküle unter Bildung homogener Stapel angeführt (Abbildung 6b).

Wir wenden zurzeit das Modell einer Selbstorganisation mit Keimbildung und Wachstum, das sich für OPV-Triazine bewährt hat (siehe Abschnitt 5), auf *N,N',N''*-Trialkylbenzol-1,3,5-tricarboxamide an.<sup>[65]</sup> Der Stapelungsprozess verläuft ohnehin hoch kooperativ, und dies wird noch gesteigert, wenn chirale Verbindungen eingesetzt werden. Auch der Einfluss der Stellung des Chiralitätszentrums und Lösungsmittleffekte bei diesem Selbstorganisationsprozess werden untersucht.

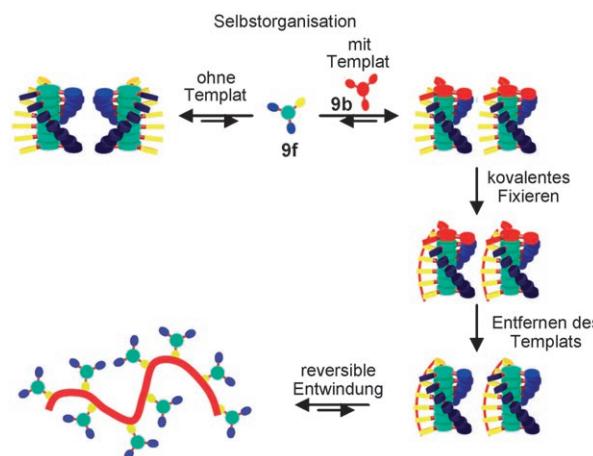


**Abbildung 6.** Befehlspunkt-Experimente mit dem chiralen Amid **9b** und dem achiralen Harnstoffderivat **11a** in Heptan: a) Auf eine anfängliche Chiralitätsverstärkung bei Zugabe geringer Mengen von **9b** folgt eine lineare Veränderung von  $\Delta\epsilon$  in Abhängigkeit von der Konzentration von **9b**. b) Die Phasentrennung im zunächst vorliegenden gemischten Stapel führt zu Stapeln, die nur das chirale Amid oder das achirale Harnstoffderivat enthalten.

#### 3.4. Polymerisation von *N,N',N''*-Trialkylbenzol-1,3,5-tricarboxamidderivaten

Die effiziente Anordnung von Benzol-1,3,5-tricarboxamidderivaten zu helikalen Säulen führte zu der Frage, ob diese Strukturen auch nach einer Polymerisation erhalten bleiben würden und ob im Zuge der Polymerisation eines achiralen Monomers ein Chiralitätstransfer auf das Rückgrat des Polymers möglich ist.<sup>[66,67]</sup> Um dies zu prüfen, wurde das unsymmetrische Sorbylderivat **9f** synthetisiert (Schema 6). In Cyclohexan aggregierte **9f** über die Amidbindungen zu einer kolumnaren Struktur, in der die Sorbylgruppen leicht durch UV-Bestrahlung polymerisiert werden konnten.<sup>[67]</sup> Dabei schien es, als wäre die Photopolymerisation innerhalb der Säulen bevorzugt. Beim Mischen von polymerisierbarem achiralem **9f** mit dem chiralen, nicht polymerisierbaren **9b** in einem Befehlspunkt-Experiment kam es nach der anschließenden Photopolymerisation der Sorbylgruppen in Cyclohexan zu einem CD-Effekt, der nach dem Entfernen des nicht umgesetzten chiralen **9b** erhalten blieb.<sup>[66]</sup> Die Photopolymerisation einer Mischung von **9f** mit **9c**, dem Enantiomer von **9b**, resultierte in dem erwarteten spiegelbildlichen CD-Effekt. Die CD-Spektren änderten sich nicht mit der Konzentration, sodass der CD-Effekt eine Folge der intramole-

kularen Organisation in den molekulär gelösten Polymeren sein sollte: Die bevorzugte Helizität vor der Polymerisation wurde fast vollständig in das Polymer übernommen. Der CD-Effekt verschwand zwar gänzlich, wenn Methanol zu der Polymerlösung gegeben wurde, konnte aber durch Entfernen aller Lösungsmittel und erneutes Auflösen im ursprünglichen Lösungsmittel wiederhergestellt werden. Dieses reversible Entfalten des Polymers deutet an, dass die Helizität, die durch das chirale **9b** induziert wurde, im Polymer festgeschrieben ist und dass die Sorbyl-Hauptkette diese Information trägt. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 7 zusammengefasst.



**Abbildung 7.** Abläufe beim Fixieren von Chiralität in einem supramolekularen Aggregat.

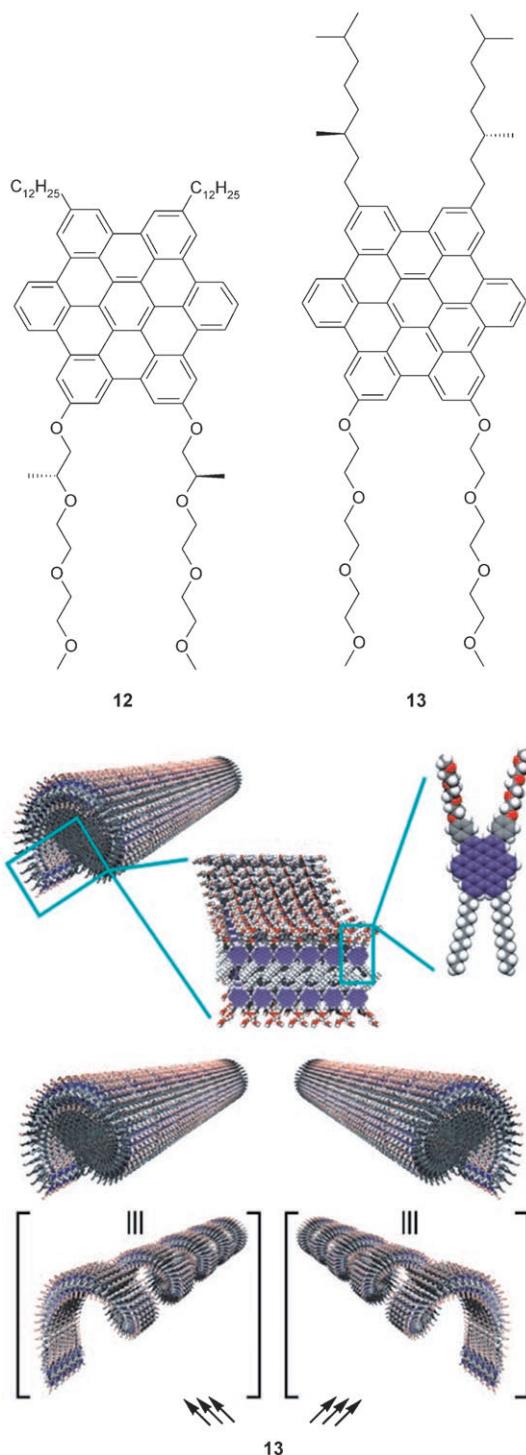
#### 4. Chiralitätsverstärkung bei anderen scheibenförmigen Verbindungen

Über die diskutierten 1,3,5-Tricarboxamidderivate hinaus sind zahlreiche scheibenförmige Verbindungen bekannt, die im Festkörper und in ihren Mesophasen (helikale) kolumnare Strukturen bilden.<sup>[17]</sup> Wenn die intermolekularen Wechselwirkungen gerichtet und ausreichend stark sind, sollten die helikalen Überstrukturen auch in Lösung erhalten bleiben und zu einer Chiralitätsverstärkung führen.

Eine gut untersuchte Klasse solcher scheibenförmiger Verbindungen sind die Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBCs) der Arbeitsgruppe von Müllen.<sup>[68,69]</sup> HBCs mit lipophilen Alkylseitenketten sind über einen breiten Temperaturbereich flüssigkristallin und bilden Col<sub>h</sub>-Mesphasen. Für die Mesophase eines chiralen Derivats wurde die Bildung helikaler Säulen nachgewiesen.<sup>[70]</sup> Studien zur Chiralitätsverstärkung in Lösung stehen für diese Verbindungen aber noch aus. Vermutlich sind die starken  $\pi$ - $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen alleine nicht ausreichend, um die Position der Moleküle innerhalb der Säulen in Lösung strikt festzulegen, sodass beim Verdünnen die Helizität verlorenginge. Erschwerend wirkt auch, dass die HBC-Moleküle in Lösung leicht um die Säulenachse rotieren.<sup>[71]</sup> Daher werden zusätzlich spezifische Wechselwirkungen benötigt, um die relative Anordnung der Moleküle festzulegen, wie es beispielsweise in den Komplexen von carboxysubstituierten HBCs mit Poly(L-lysin) der

Fall ist, die in der Mesophase eine helikale Überstruktur einnehmen.<sup>[72]</sup>

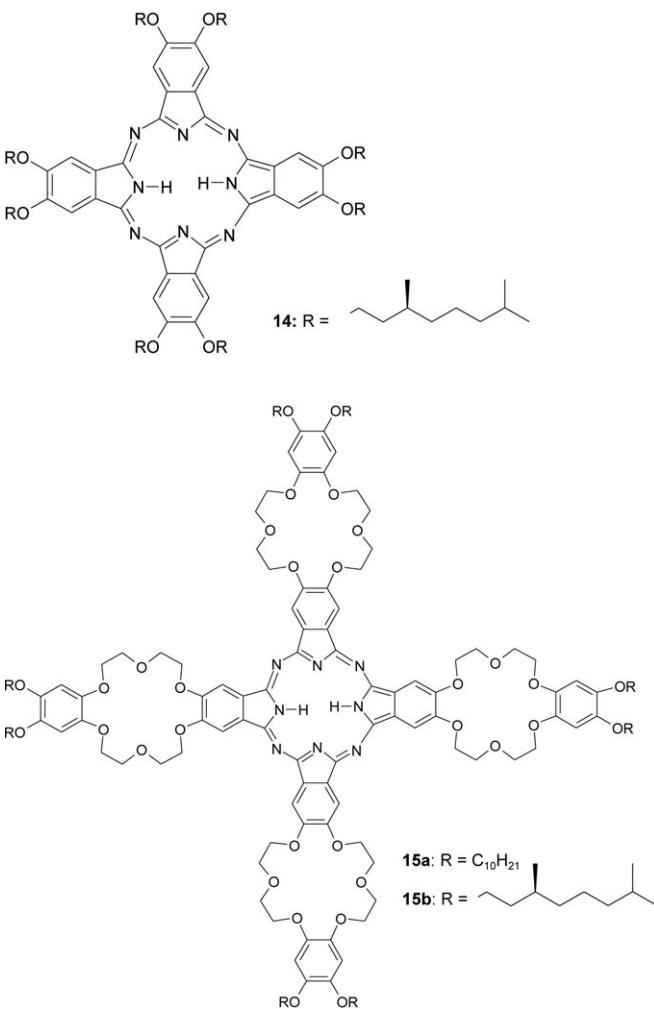
Bisher wurde eine Chiralitätsverstärkung nur für amphiphile HBC-Derivate beobachtet (Abbildung 8a).<sup>[73]</sup> Diese Systeme bilden in THF kristalline Doppelschichtbänder, in denen zwei graphitische Schichten von gestapelten HBC-Einheiten durch Verflechtung der Paraffin-Seitenketten ver-



**Abbildung 8.** a) Die amphiphilen HBC-Derivate 12 und 13. b) Selbstorganisation der HBC-Amphiphile 13 zu chiralen graphitartigen Nanoröhren.

bunden sind (Abbildung 8b). Die Bänder rollen sich auf, und so entsteht für achirale Derivate eine Mischung aus links- und rechtsgängigen helikalen Nanoröhren, während das chirale HBC-Amphiphil 12 eine starke Chiralitätsverstärkung zeigt. In Mehrheitsprinzip-Experimenten wurde eine nichtlineare Beziehung zwischen Enantiomerenüberschuss und CD-Effekt ermittelt. Bezüglich ihrer Größe sind die Effekte vergleichbar mit denjenigen, die für **1** beobachtet werden. Für **13** mit einem Stereozentrum im Alkylsubstituenten war keinerlei Chiralitätsverstärkung zu verzeichnen – in diesen Systemen wird also nur dann eine Helizität bevorzugt, wenn sich das Chiralitätszentrum in der Oligo(ethylenoxid)-Seitenkette befindet. Dieser Befund wurde damit begründet, dass die Methylgruppe die geordnete Zusammenlagerung der Paraffin-Seitenketten erschwert und somit verhindert, dass eine Doppelschicht gebildet wird.

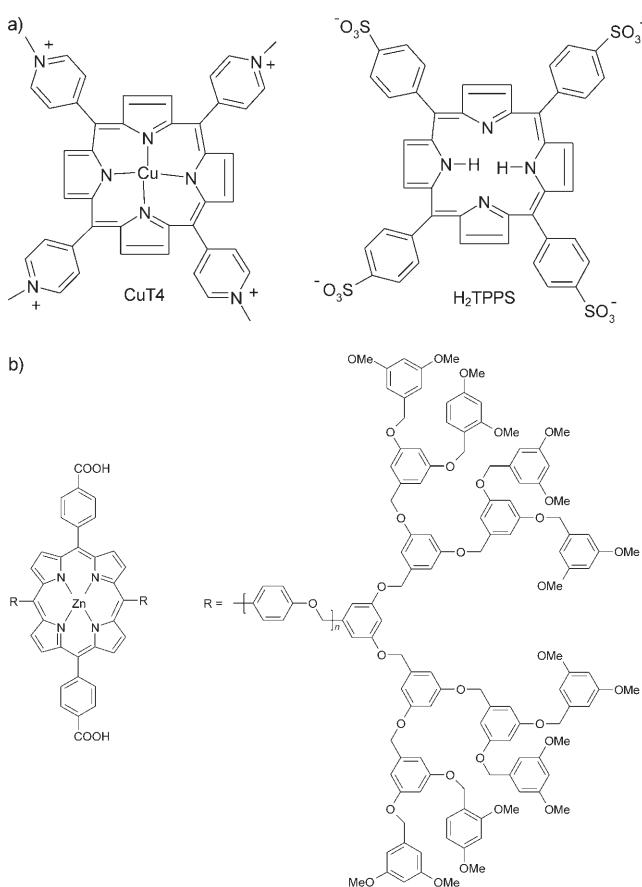
Für das chirale Phthalocyanin **14** ergaben Röntgenbeugungsexperimente eine helikale Überstruktur in der kolumnaren Mesophase, und Langmuir-Blodgett-Filme von **14** zeigten einen CD-Effekt (Schema 8).<sup>[74,75]</sup> In Lösung fehlte jegliche CD-Aktivität, weil die intermolekularen Wechselwirkungen zu schwach sind. Werden diese Wechselwirkungen



**Schema 8.** Die Phthalocyaninderivate **14** und **15** wurden auf die Fähigkeit zur Chiralitätsverstärkung untersucht.

nun durch Anbringen von vier Kronenether-Resten am Phthalocyaninsystem verstärkt (**15a**, Schema 8), so liegen auch in Lösung kolumnare Mesophasen und lange lineare Ketten vor, die für stärkere intermolekulare Wechselwirkungen charakteristisch sind.<sup>[76]</sup> Eine Lösung des chiralen Derivats **15b** (Schema 8) in Chloroform/Methanol (1:1) zeichnete sich durch eine Helizität aus, wie an einem CD-Effekt abzulesen war.<sup>[77]</sup> Befehlsprinzip-Experimente mit Mischungen aus dem chiralen **15b** und dem achiralen **15a** ergaben allerdings keine Chiralitätsverstärkung.<sup>[17]</sup> Es müssen sich sogar wenigstens zwei Moleküle des chiralen **15b** aufeinanderstapeln, um eine helikale Packung zu erzielen. Daraus kann man schließen, dass chirale Seitenketten notwendig sind, um Störungen im Stapelungsmuster der Moleküle zu induzieren. Weitere Beispiele, in denen anti-kooperative Stapelungsprozesse in Lösung einer Chiralitätsverstärkung entgegenstehen, umfassen die Aggregation von Hexakis(porphyrinato)benzolen und Komplexen von Tetrazolen mit 1,3,5-Tris(4,5-dihydroimidazol-2-yl)benzol.<sup>[17,78]</sup>

Wasserlösliche achirale Porphyrine beteiligen sich am Aufbau von hierarchischen helikalen Aggregaten, etwa in einem ternären Komplex aus einem achiralen CuT4-Tetrakation, dem Tetraanion H<sub>2</sub>TPPS und helikalem anionischem Poly(L-glutamat), der in Wasser entsteht (Schema 9a).<sup>[79,80]</sup>

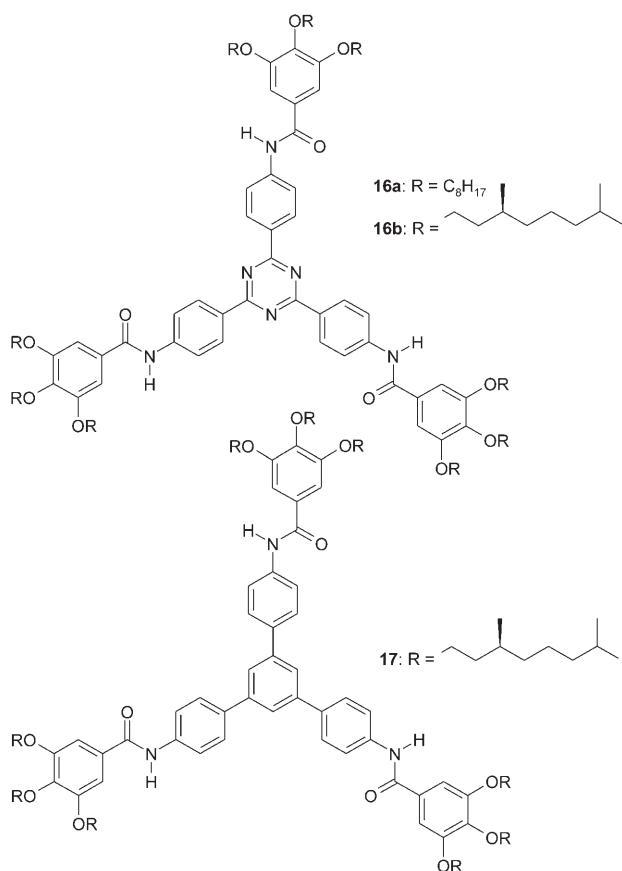


**Schema 9.** a) Wasserlösliche Porphyrinderivate bauen in Gegenwart von Poly(L-glutamat) als Templat chirale Aggregate auf. b) J-Aggregate aus einem Wasserstoffbrücken bildenden, dendritischen Zinkporphyrin haben ein chiroptisches „Gedächtnis“ für die Drehrichtung beim Schleuderbeschichtungsprozess.

Die Bildung solcher Komplexe beruht darauf, dass die kationischen Einheiten die elektrostatische Abstoßung zwischen den anionischen Komponenten durch Abschirmung minimieren. Die Komplexe waren bemerkenswert stabil und konnten so die Information bewahren, die durch das chirale Templat Poly(L-glutamat) eingebracht worden war. Nach einer pH-induzierten Helixentwindung von Poly(L-glutamat) blieben die CD-Effekte gleich, was für die Beständigkeit des Komplexes spricht. Die Porphyrin-Heteroaggregate übernehmen somit zunächst die Chiralität vom Templat, und weil sie kinetisch inert sind, können sie diese anschließend bewahren. Sie werden dadurch selbst intrinsisch chiral, sodass sie ihrerseits als Templat bei der Vervielfältigung ihrer eigenen Struktur wirken können: Die Zugabe von CuT4 und H<sub>2</sub>TPPS zu diesen „geprägten“ Aggregaten führt zu einer proportionalen Steigerung des CD-Effekts, die den Wachstumsprozess als enantiospezifisch ausweist.

Ein interessantes, noch nicht gänzlich verstandenes Beispiel für den Chiralitätstransfer vom makroskopischen auf den nanoskopischen Maßstab wurde von Aida und Mitarbeitern vorgestellt. Mit ihrer Untersuchung eines Porphyrin-systems<sup>[81]</sup> knüpften sie an die bahnbrechenden Arbeiten von Ribo et al. an.<sup>[82]</sup> Bei der Schleuderbeschichtung mit einem achiralen dendritischen Zinkporphyrin (Schema 9b) entstanden optisch aktive Filme. Die Zinkporphyrine selbst sind zwar achiral, können aber in Lösung J-Aggregate bilden, die durch Verdrehung der Stapel eine chirale Konformation einnehmen können. Welche der beiden enantiomeren Formen begünstigt wird, ist über die Drehrichtung beim Schleuderbeschichtungsprozess wählbar, wie spiegelbildliche CD-Spektren für Filme bezeugen, die mit entgegengesetzten Drehrichtungen erhalten wurden. Die CD-Effekte blieben aus, wenn die Säurefunktionen am Porphyrin verestert wurden oder wenn die Schleuderbeschichtung aus einem Lösungsmittel erfolgte, in dem das Porphyrin molekular vorliegt. Diese Übertragung der Drehrichtung auf stabile chirale supramolekulare Strukturen wurde als Chiralitäts-transfer auf Nanoobjekte mithilfe von makroskopischen mechanischen Kräften gedeutet. Ähnliches kann aus einer Beobachtung von Liu et al. abgeleitet werden: Sie beschrieben eine spontane Bildung optisch aktiver Monoschichten aus chiralen Porphyrinen, die aus statistischen Schwankungen im Verhältnis von rechts- und linksgängigen Aggregaten hervorgeht.<sup>[83]</sup> Die Auswertung vieler Experimente zeigte aber, dass insgesamt gleich viele links- wie rechtsgängige Aggregate vorlagen. Aus diesen Befunden kann man auf eine intrinsische Chiralität der Aggregate schließen, selbst wenn kein Stereozentrum vorliegt; folglich sollten diese Systeme dem Befehlsprinzip gehorchen.

Kürzlich führten Ishii et al. die diskotischen Verbindungen **16** und **17** mit zentralem Benzol- bzw. Triazinring ein (Schema 10),<sup>[84]</sup> die in einer Reihe von Lösungsmitteln stabile Gele bildeten. IR-spektroskopische Untersuchungen belegten die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken. Wie in Abschnitt 3 erwähnt, sind Aggregate mit einer kolumnaren Struktur, die durch kooperative π-π-Stapelung, Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert wird, vielversprechend für einen Chiralitätstransfer. Die π-π-Stapelung der zentralen Triazineinheiten führt zu einem ein-



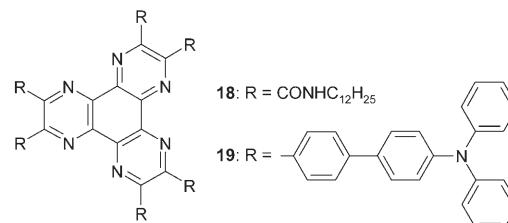
**Schema 10.** Die scheibenförmigen Verbindungen **16** und **17** mit zentralen Triazin- bzw. Benzolringen.

dimensionalen Aggregat, in dem ein tripelhelikales Wasserstoffbrückennetzwerk die Amidgruppen entlang der Kette verknüpft und eine helikale Struktur erzwingt. Durch die Einführung eines Stereozentrums im Alkylteil wird eine bestimmte Helizität begünstigt. Befehlspunkt-Experimente mit dem chiralen **16b** und dem achiralen **16a** ergaben eine starke Chiralitätsverstärkung: Schon 1 Mol-% des chiralen **16b** führte zu einem CD-Effekt, der in seiner Intensität demjenigen für reines chirales **16b** entsprach. Wird der zentrale Triazinring gegen einen Benzolring ausgetauscht, wie im chiralen Derivat **17**, so gehen – auch in unpolaren Lösungsmitteln – sämtliche CD-Effekte verloren. Als Erklärung wurde angeführt, dass die Stapelung im Fall des Benzolderivats nur auf Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen beruht, die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung aber durch die nichtplanare Struktur behindert wird, sodass ein weniger hoch geordnetes Aggregat entsteht.

Die Helizität von **16** kann durch Ringschlussmetathese-Polymerisation mit einem Grubbs-Katalysator fixiert werden, wenn eine achirale Komponente mit endständigen Doppelbindungen in Gegenwart geringer Mengen des chiralen **16b** pseudoenantiomere Aggregate aufbaut.<sup>[84]</sup> Bei Fehlen eines Stereozentrums erhält man nach der Polymerisation und dem Entfernen der chiralen Komponente überaus stabile, optisch aktive Objekte. Schon eine kleine Änderung in der Molekülstruktur – durch das Weglassen der Benzamidgruppen und

direkte Kupplung der 3,4,5-Trialkoxybenzoleinheiten an den zentralen Triazinring – führt zu Verbindungen, die zwar noch kolumnare Mesophasen bilden, aber keinerlei CD-Effekte in Lösung mehr aufweisen.<sup>[85]</sup>

Triphenylene, Hexathiotriphenylene und Hexaazatriphenylene mit aliphatischen Seitenketten wurden eingehend auf die Bildung kolumnarer Mesophasen untersucht, allerdings liegen bisher noch keine Daten zur Chiralitätsverstärkung vor. Für Hexathiotriphenylen wurde eine helikale kolumnare Struktur beobachtet.<sup>[17]</sup> Gewöhnlich sind die intermolekularen Wechselwirkungen hier schwach, und die kolumnare Struktur geht bei der Zugabe eines Lösungsmittels verloren. Eine Ausnahme könnte das Hexaazatriphenylen **18** sein (Schema 11), in dem sechs Amidbindungen zum kleinsten

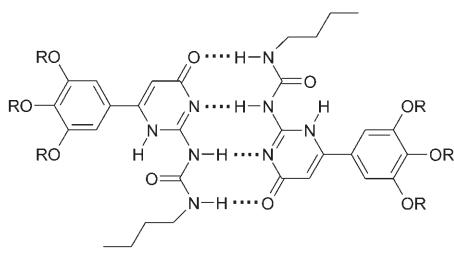
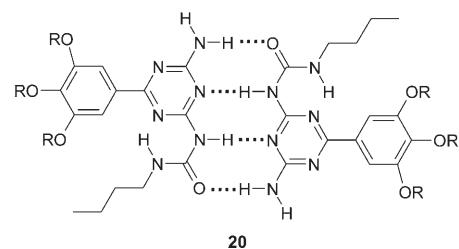
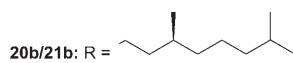


**Schema 11.** Die Hexaazatriphenylderivate **18** und **19**.

Abstand zwischen den Ebenen benachbarter Moleküle führen, der bisher für diskotische Verbindungen beobachtet wurde (3.18 Å).<sup>[86]</sup> Die Amid-Klammern zwischen benachbarten Molekülen in den Stapeln sollten die Säulen extrem stabilisieren. Eine Charakterisierung dieses Systems in Lösung, die dies belegen könnte, steht aber noch aus. Das Hexaazatriphenylen (HAT) **19** bildet nicht nur eine kolumnare Mesophase, sondern es gelingt auch in einigen Lösungsmitteln. Für Lösungen von **19** in (*R*)- und (*S*)-1-Phenylethanol wurden starke spiegelbildliche CD-Effekte beobachtet. Die CD-Effekte in der Region des HAT-Chromophors wurden durch die Bildung geordneter chiraler Aggregate in der Gelphase erklärt, die vermutlich aus einer helikalen Packung der Moleküle hervorgehen. Somit kann das Lösungsmittel seine Chiralität auf die selbstorganisierten Stapel übertragen.<sup>[87]</sup>

## 5. Kooperative Stapelung in helikalen selbstorganisierten Ureidopyrimidon- und Ureidotriazin-Polymeren

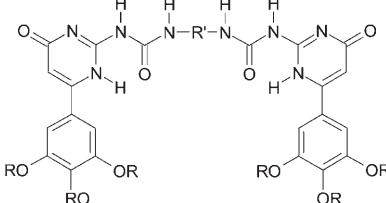
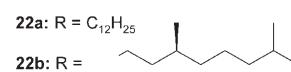
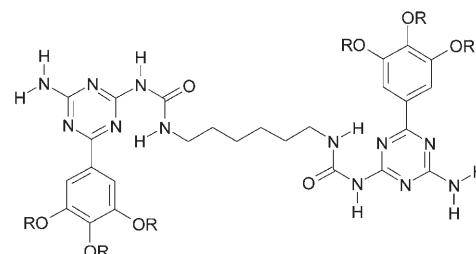
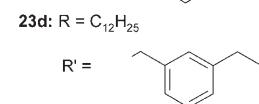
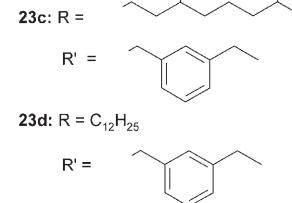
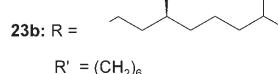
Bausteine mit selbstkomplementären Ureidopyrimidinon- und Ureidotriazineinheiten wurden eingehend bezüglich der Bildung supramolekularer Polymere studiert (Schema 12).<sup>[88–93]</sup> Stark kooperative vierfache Wasserstoffbrücken mit DDAA- bzw. DADA-Muster (D = Donor, A = Akzeptor) führen dazu, dass im Feststoff wie in Lösung fest gebundene Dimere vorliegen. Für die Ureidopyrimidinone und Ureidotriazine wurden in Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln Assoziationskonstanten um  $10^7$  bzw.  $10^4 \text{ M}^{-1}$  gemessen. Durch die Dimerisierung entsteht ein großer planarer aromatischer Kern (Schema 12). Verbindungen wie **20**

20a/21a: R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

**Schema 12.** Die selbstkomplementären Ureidotriazine und Ureidopyrimidinone **20** bzw. **21**.

und **21** mit flexiblen Seitenketten bilden kolumnare Mesophasen. Ureidotriazinderivate wurden mit Kleinwinkelneutronenstreuung sowie CD- und NMR-spektroskopisch untersucht. In einem Lösungsmittel wie Dodecan, das die Dimere nicht dissoziert, liegen kolumnare Aggregate vor. Für **20b** wurden dennoch keine CD-Effekte beobachtet, weil die Dimere in der Säulenstruktur frei rotieren können.<sup>[89]</sup> Auch die difunktionelle Verbindung **22** (Schema 13) bildete in Dodecan eine kolumnare Struktur; in diesem Fall wies ein starker CD-Effekt für den π-π-Übergang der Ureidotriazineinheit auf das Vorliegen helikaler Säulen hin.<sup>[89]</sup> Anscheinend erschwert die Hexamethylenbrücke die Rotation und legt die relative Ausrichtung der difunktionellen Derivate fest, sodass die Information aus der chiralen Peripherie im Fall von **22b** in eine bevorzugte Helizität des kolumnaren Aggregats umgesetzt werden kann.

Beim Wechsel von der Ureidotriazineinheit zu der noch leichter dimerisierenden Ureidopyrimidinoneinheit zeigten sich die Feinheiten dieses Aggregationsprozesses. Das monofunktionelle **21b** ergab in Dodecan keinen CD-Effekt, das difunktionelle Derivat **23b** hingegen schon.<sup>[92]</sup> Wie wichtig ein ausgeglichenes Verhältnis der unterschiedlichen Wechselwirkungen für die Entstehung chiraler kolumnarer Strukturen ist, wurde offenkundig, als die Hexamethylenbrücke im chiralen difunktionellen **23b** verlängert wurde. Mit C<sub>7</sub>- oder C<sub>8</sub>-Methylenbrücken traten keine CD-Effekte auf, sodass die helikale kolumnare Struktur in diesen Fällen verloren gegangen sein sollte. Für das difunktionelle Ureidopyrimidinon **23c** mit *m*-Phenylen-Brücke war in Dodecan wiederum ein deutlicher CD-Effekt erkennbar.<sup>[92]</sup> Ein Befehlsprinzip-Experiment mit dem chiralen **23c** und dem achiralen **23d** resultierte in einer ausgeprägten Chiralitätsverstärkung, wäh-

23a: R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> und R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>

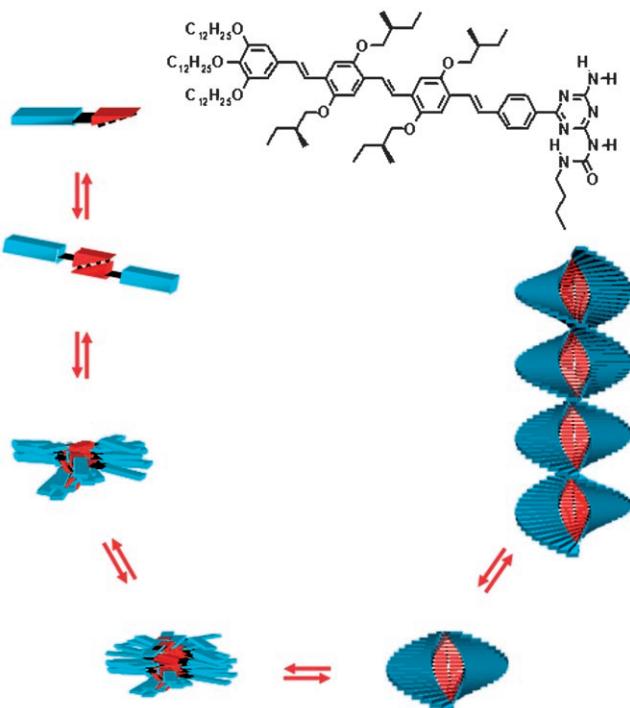
**Schema 13.** Difunktionelle Ureidotriazine und Ureidopyrimidinone **22** und **23**.

rend sich Mischungen von **23a** und **23b** mit der flexiblen Hexamethylenbrücke nicht in dieser Weise verhielten. Demnach liegen Stapel aus **23c/23d** als helikale polymere Aggregate vor, **23a/23b** in Dodecan dagegen wahrscheinlich als Stapel von Dimeren.<sup>[92]</sup> Eine eindeutige Erklärung für diese Unterschiede kann noch nicht gegeben werden, aber offenkundig führen geringfügige Änderungen der Molekülstruktur zu einem drastisch abweichenden Aggregationsverhalten.

Eine erstaunliche Chiralitätsverstärkung wurde beim Mischen des achiralen difunktionellen **22a** mit dem chiralen monofunktionellen **20b** nachgewiesen.<sup>[94]</sup> **22a** für sich lag in gleichen Mengen von *P*- und *M*-Helices vor, und Stapel von reinem **20b** waren nicht chiral, da die scheibenförmigen Moleküle darin frei rotieren konnten. Nach dem Mischen von **22a** und **20b** war jedoch eine starke nichtlineare optische Aktivität zu verzeichnen – aus zwei nicht optisch aktiven Lösungen wurde eine optisch aktive Lösung! Eine Hypothese besagt, dass **20b** das supramolekulare Polymer aus **22a** als chiraler Endbaustein abschließt, sodass die beiden Helices von **22a** diastereomer zueinander werden. Die Energiedifferenz und die Dynamik des Systems sorgen dann dafür, dass eine der beiden Helices im Überschuss vorliegt. Die maximale optische Aktivität ergab sich für eine 10-proz. Lösung von **20b** mit 0.02-Gew.-% **22a**.

An Ureidotriazinderivate wurden anstelle der lipophilen Alkylketten auch polare chirale Penta(ethylenoxid)-Seitenketten geknüpft, um das Aggregationsverhalten in Wasser studieren zu können.<sup>[90]</sup> Monofunktionelle Derivate bildeten in Wasser keine Stapel, difunktionelle hingegen schon. Dieser Stapelungsvorgang beruht auf der hohen lokalen Konzentration hydrophober Einheiten wegen der Verknüpfung durch eine Hexamethylenbrücke. Eine hydrophobe Stapelung bei  $10^{-5}$  M ging der Dimerisierung voraus. Bei Konzentrationen um  $10^{-4}$  M wurde ein ausgeprägter CD-Effekt für die chiralen difunktionellen Derivate beobachtet, der für die Organisation in einem chiralen supramolekularen Aggregat sprach. Eine Chiralitätsverstärkung beim Mischen eines chiralen monofunktionellen Ureidotriazins mit einem achiralen difunktionellen Triazin, die jeweils hydrophile Oligo(ethylenoxid)-Seitenketten trugen, erfolgte bei etwas höherer Konzentration ( $10^{-3}$  M).

Um den Einfluss zusätzlicher  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zu erfassen, wurden Ureidotriazinderivate mit chiralen OPV-Einheiten versehen.<sup>[95]</sup> Eine kombinierte CD-, UV- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchung ergab, dass die Moleküle helikale Stapel bilden, deren Form einer Wendeltreppe vergleichbar ist (Abbildung 9). Der Aggregationsprozess verlief als Selbstorganisation mit Keimbildung und Wachstum, wobei eine gröszenabhängige Assoziationskonstante auf eine kooperative Reaktionskinetik hindeutet.<sup>[44]</sup> Der Selbstorganisationsprozess hängt stark vom Lösungsmittel ab: Eine Lösungsmittelhülle mit organisierter Struktur begünstigt entscheidend die Formtreue der Aggregate, und es resultieren stärker geordnete Strukturen. Erste Befehlsprinzip-Experimente für chirale OPV-Triazin-Derivate (Abbil-

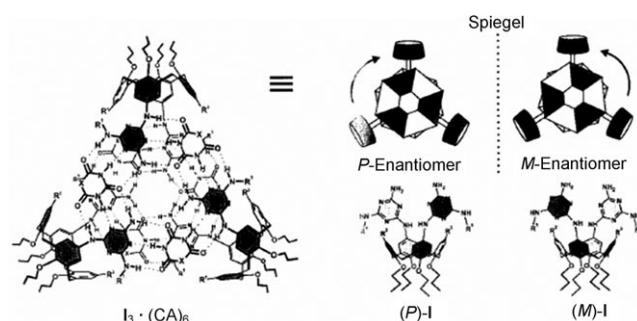


**Abbildung 9.** Ein Ureidotriazin (rot) mit chiraler OPV-Seitenkette (blau) dimerisiert zunächst und bildet anschließend eine helikale Wendeltreppenstruktur.

dung 9) mit einem achiralen Tetrabutoxy-Analogon ergaben überraschenderweise keine Chiralitätsverstärkung, obwohl alle Bedingungen dafür erfüllt waren: Dimerisierung der Triazineinheiten über vierfache Wasserstoffbrücken, Stapelung über ein großes  $\pi$ -System, Phasentrennung der lipophilen Alkylketten und der zentralen aromatischen Bereiche und die Bildung eines intrinsisch chiralen Objekts. Weil jedoch bei niedrigen Konzentrationen die Phasentrennung von chiralen und achiralen OPV-Triazin-Einheiten vorherrschte, wurde die Bildung gemischter helikaler Stapel zurückgedrängt.<sup>[96]</sup>

## 6. Chiralitätsverstärkung in dynamischen Aggregaten mit Wasserstoffbrücken

Reinhoudt und Mitarbeiter untersuchten den Chiralitätstransfer in wasserstoffverbrückten Aggregaten mit Rosettenmotiv.<sup>[97,98]</sup> Calix[4]aren-Dimelamine und chirale 5,5-Diethylbarbitursäurederivate bauten diastereoselektiv eine chirale, wasserstoffverbrückte Struktur auf.<sup>[99]</sup> Angetrieben wurde dieser Aggregationsprozess durch die Bildung von 36 Wasserstoffbrücken zwischen den komplementären Bindungsstellen der neun Komponenten.<sup>[100]</sup> Die Chiralität des selbstorganisierten Systems resultierte aus der helikalen Verdrehung der beiden Rosettenmotive gegeneinander, die links- (*M*) oder rechtsgängig (*P*) sein kann (Abbildung 10);



**Abbildung 10.** Melamin-Cyanurat-Komplexe I<sub>3</sub> · (CA)<sub>6</sub> [CA = Cyanurat (X = NR<sup>3</sup>)] organisieren sich zu intrinsisch chiralen Objekten. Mit achiralen Bausteinen erhält man in Lösung die beiden *P*- und *M*-Enantiomere.

durch Zugabe des chiralen Barbiturats wird eine dieser Helizitäten begünstigt. Anschließend kann das chirale Barbiturat gegen ein achirales Cyanurat ausgetauscht werden, weil Cyanurate stärkere Wasserstoffbrücken mit Melaminen bilden.<sup>[101]</sup> Ein so erzeugtes Aggregat wies einen starken CD-Effekt auf, obwohl es keine Stereozentren mehr enthielt – das System hat demnach ein „Gedächtnis“ für die Chiralität. Die chiralen Aggregate waren ausgesprochen stabil: Die Halbwertszeit ihrer Racemisierung betrug bei Raumtemperatur über vier Tage in Lösung. Weiterhin wurde mithilfe eines Befehlsprinzip-Experimentes die Fähigkeit der Aggregate zur Chiralitätsverstärkung untersucht.<sup>[102]</sup> Dabei wurden chirale Melaminderivate oder chirale Cyanurate zu dynamischen wasserstoffverbrückten Aggregaten gegeben. Hierbei wurden ausgeprägte nichtlineare Effekte beobachtet, die je nach

chiralem Zusatz (Melamin oder Cyanurat) unterschiedlich ausfielen. Für diese Reaktionskinetik wurden Modelle entwickelt und an die experimentellen Daten angepasst.

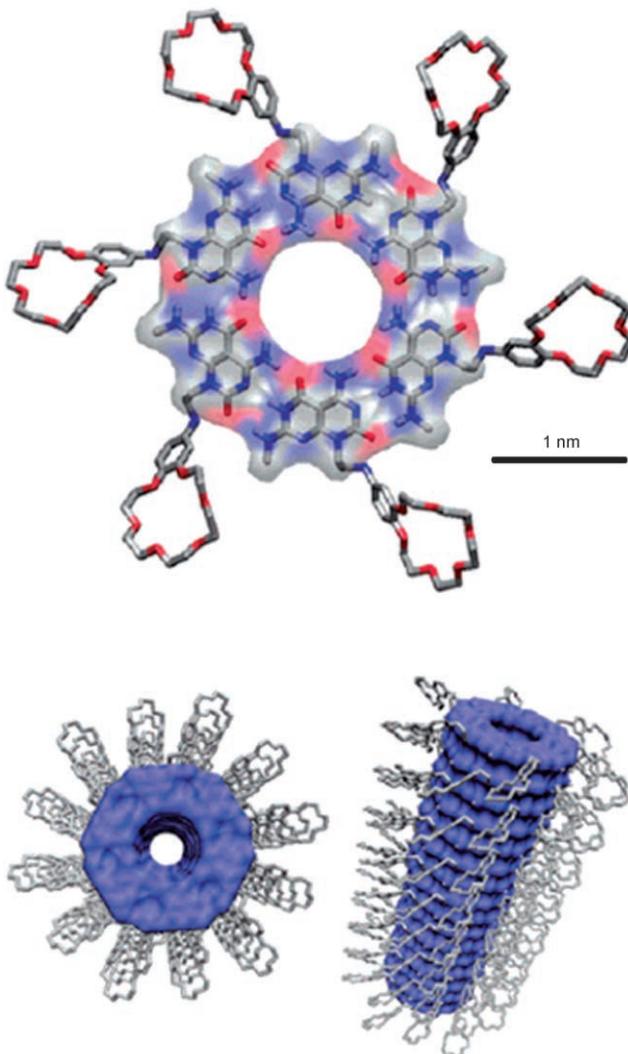
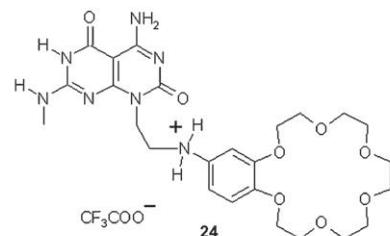
Darüber hinaus gelang auch die Synthese von komplexeren Strukturen, etwa von tetrameren Rosettenaggregaten.<sup>[103]</sup> Diese größeren Strukturen bestehen aus zwei dimeren Rosettenaggregaten, die kovalent verknüpft sind. Weil darin zur Abspaltung eines Tetramelamin-Bausteins 24 Wasserstoffbrücken gebrochen werden müssen, ist eine kleinere Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation zu erwarten als in dimeren Rosettenaggregaten. Die hiermit verbundene ausgeprägte Chiralitätsverstärkung wurde unter thermodynamischer Kontrolle bestätigt, d.h., die Chiralitätsverstärkung ist unabhängig davon, auf welchem Weg das System gebildet wurde.

Einige weitere Beispiele ziehen Nutzen aus der Bildung von dynamischen Komplexen oder Makrocyclen mit mehrfachen Wasserstoffbrücken in Lösung.<sup>[104–109]</sup> Helikale Nanoröhren mit Rosettenmotiv und einstellbaren chiroptischen Eigenschaften wurden von Fenniri et al. beschrieben.<sup>[105,110,111]</sup> Dies war zugleich auch das erste supramolekulare System, in dem das Mehrheitsprinzip nachgewiesen werden konnte.<sup>[105]</sup> Verbindung **24** lagert sich zu makrocyclischen Hexameren zusammen, die sich in Methanolösung zu Nanoröhren stapeln (Abbildung 11).

Bei Zugabe einer chiralen Aminosäure (die als Zwitterion vorliegen kann) zum prochiralen **24** wurde die Induktion eines CD-Effekts erwartet, was durch die spiegelbildlichen CD-Spektren beim Zusatz von L- und D-Alanin auch bestätigt werden konnte – die Chiralität kann also von einer Gastspezies auf das supramolekulare Aggregat übertragen werden. Schon ein geringer Enantiomerenüberschuss an D-Alanin veränderte den CD-Effekt in nichtproportionaler Weise. Das Hauptenantomer der Aminosäure bindet also nicht nur an die Nanoröhren, sondern begünstigt anscheinend auch die Bindung von seinesgleichen und bestimmt Richtung und Ausmaß der induzierten Chiralität (dominanter Promotor), während das Nebenantomer keinerlei Chiralitätsübertragung auf supramolekularer Ebene bewirkt (rezessiver Promotor). In all diesen Punkten verhält sich das beschriebene supramolekulare Aggregat wie ein klassisches Beispiel für das Mehrheitsprinzip.

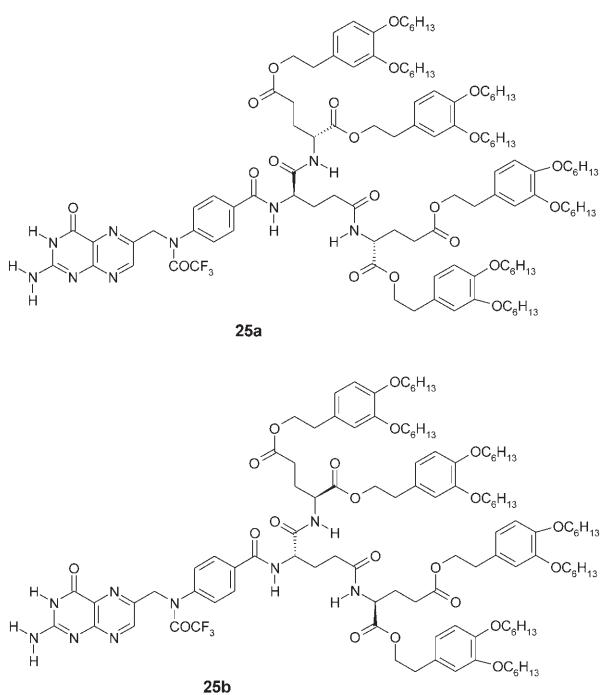
Rebek et al. beschrieben ein Beispiel für den Chiralitätstransfer über die Aggregation von Molekülen.<sup>[104,112]</sup> Ein Calix[4]aren mit Harnstoffsubstituenten am oberen Rand bildete in Lösung ein Dimer, das durch 16 Wasserstoffbrücken zusammengehalten wurde und kleine Gastmoleküle in seinem Inneren komplexierten konnte.<sup>[112]</sup> Ein Stereozentrum neben der Harnstoff-Funktion bewirkte als Chiralitätselement, dass alle Harnstoffeinheiten eines Moleküls gleichsinnig verdreht waren. Mit diesen Verbindungen trat ausschließlich Heterodimerisierung auf, und die so gebildeten nichtracemischen Kapseln konnten zwischen den Enantiomeren von Gastspezies unterscheiden.

Aggregate der Folsäurederivate **25** (Schema 14) wurden von Kato und Mitarbeitern auf ihre Fähigkeit zur Bildung cyclischer Tetramere geprüft, denen intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Pterinringen eine Scheibenstruktur verliehen.<sup>[113]</sup> Im Festkörper bilden die Tetramersta-



**Abbildung 11.** Helikale Nanoröhren mit Rosettenmotiv aus dem Monomer **24**; blau N, rot O, grau C.

pel über breite Temperaturbereiche thermotrope hexagonal kolumnare Mesphasen, in denen durch Zusatz von Alkalimetallsalzen eine Chiralität induziert werden kann: Verdünnte Chloroformlösungen der Folsäurederivate enthalten achirale selbstorganisierte Strukturen, die sich auf Zugabe von Natriumtriflat in chirale kolumnare Aggregate umwandeln (Auftreten von CD-Effekten). Die racemische Mischung aus gleichen Mengen an **25a** und **25b** ergab überraschenderweise keinen CD-Effekt, wohingegen nichtracemische Mischungen von **25a** und **25b** in Gegenwart von Natriumtriflat CD-Effekte zeigten, deren Intensitäten proportional



**Schema 14.** Die lipophilen Folsäurederivate **25** leiten sich von D- oder L-Glutaminsäure ab.

zum Enantiomerenüberschuss waren; folglich treten keinerlei spezifische kooperative Wechselwirkungen auf. In Dodecanlösung und ohne Natriumtriflat erhielt man dagegen spiegelbildliche CD-Spektren für **25a** und **25b**. In einem lipophilen Milieu, in dem durch eine Phasentrennung auf der Nanometerebene eine Selbstorganisation mit  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Pterinringen möglich ist, bedarf es demnach keiner Ionen zur Bildung chiraler supramolekulärer Aggregate. Es wurden keine Lösungen nichtracemischer Mischungen der chiralen Verbindungen **25a** und **25b** in Dodecan untersucht, sodass die Frage nach einer Chiralitätsverstärkung in diesem interessanten System offen bleibt.

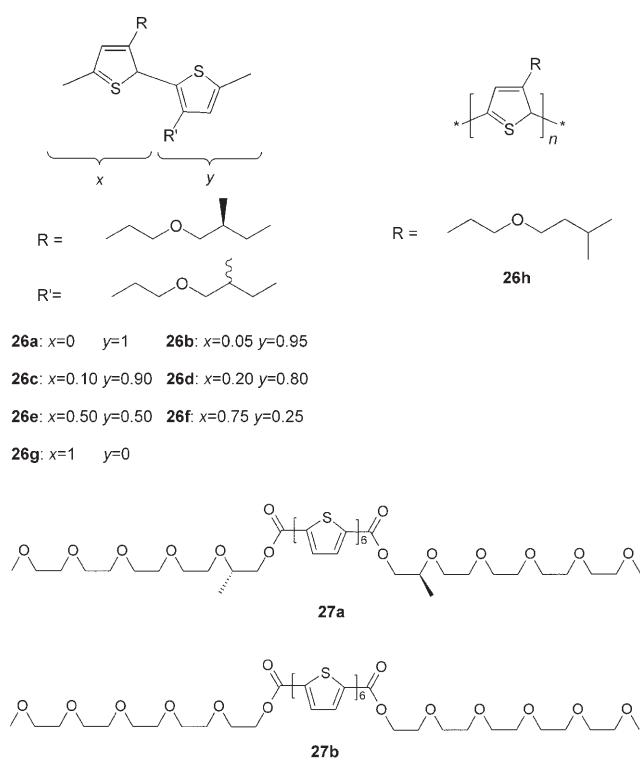
Gottarelli und Mitarbeiter erforschten den Aufbau von kolumnaren Aggregaten durch Guanosinderivate in Wasser und unpolaren Lösungsmitteln.<sup>[108,114]</sup> In Wasser wird die hierarchische Selbstorganisation von Desoxyguanosin-Oligomeren durch die Bildung wasserstoffverbrückter cyclischer Tetramere ausgelöst, die sich zu einer kolumnaren Überstruktur stapeln. Oberhalb einer bestimmten Konzentration bilden sich lyotrope LC-Phasen, die sich bei noch höheren Konzentrationen in eine cholesterische Phase umwandeln.<sup>[114]</sup> Bei einem ähnlichen Ansatz wurden lipophile Guanosin-komplexe in unpolaren Lösungsmitteln untersucht. In Gegenwart von Alkalimetallionen bildeten die Guanosinderivate polymere Röhrenstrukturen,<sup>[108]</sup> über eine mögliche Chiralitätsverstärkung für diese Aggregate ist aber nichts bekannt.

Eine interessante Variante des Befehlsprinzips wurde kürzlich beschrieben. Hierbei wurden konformative Effekte genutzt, um Strukturänderungen in Polymeren herbeizuführen.<sup>[115,116]</sup> Der Einbau bereits eines einzigen Monomers mit festgelegter Konformation konnte einem Blockcopolymer

eine andere Topologie aufzwingen. McQuade und Mitarbeiter wiesen nach, dass Monomere mit Vorzugskonformation in einer Sequenz aus flexiblen Monomeren ein Oligonukleotid-Blockcopolymer ergaben, das sich in zweierlei Weise mit vergleichbaren freien Energien und Aktivierungsbarrieren falten kann.<sup>[116]</sup>

## 7. Verschiedene Systeme

Viele der bisher vorgestellten Aggregationsprozesse werden durch die Bildung von Wasserstoffbrücken angetrieben, die den Systemen die Fähigkeit zur Chiralitätsverstärkung verleihen. In einigen Beispielen beruht die Chiralitätsverstärkung allerdings vorrangig auf der Bildung chiraler Molekülstapel durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Chirale Poly-thiophene wurden in diesem Zusammenhang experimentell und theoretisch gut untersucht. Die chiroptischen Effekte in diesen Polymeren beruhen nicht auf einer helikalen Konformation des Rückgrats, sondern auf der Organisation der Polymerketten zu chiralen Aggregaten in bestimmten Lösungsmitteln („bad solvents“).<sup>[117,118]</sup> Die Polymere **26a-h** (Schema 15) wurden synthetisiert, um zu prüfen, ob sie dem Mehrheits- und dem Befehlsprinzip unterliegen. Für **26a-g** wurde ein nichtlineares Verhalten des Anisotropiefaktors  $g$  bezüglich des Enantiomerenüberschusses des Monomers beobachtet, was auf einen Mehrheitseffekt schließen ließ. Darüber hinaus wich die Intensität des CD-Effekts für nicht-racemische Mischungen von chiralem **26a** und achiralem **26h** zwar wenig, aber erkennbar von der Linearität bezüglich des



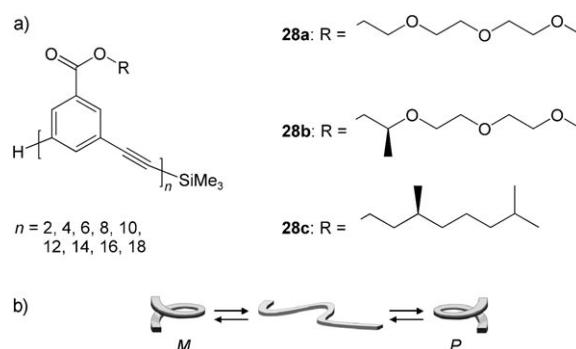
**Schema 15.** Die Poly- und Oligothiophene **26** und **27** wurden auf Chiralitätsverstärkung geprüft.

prozentualen Anteils an chiralem **26a** ab; es scheint also auch ein Befehlseffekt aufzutreten. Als Grund für das nichtlineare Verhalten der optischen Aktivität der Polythiophen-Aggregate sind sicher kooperative Wechselwirkungen zwischen den chiralen und achiralen Seitenketten der Polythiophene **26** anzunehmen, und alles deutet darauf hin, dass die Aggregation  $\pi$ -konjugierter Polymere auch in verdünnten Lösungen mehrere Ketten zusammenführt.

Diese Untersuchungen wurden weitergeführt, indem definierte  $\alpha,\alpha'$ -disubstituierte Sexithiophene **27** mit chiralen und achiralen Oligo(ethylenoxid)-Ketten versehen wurden (Schema 15).<sup>[119]</sup> Beide Verbindungen bildeten thermotrope Flüssigkristalle. Das Vorliegen chiraler Aggregate wurde durch eine Kombination aus CD-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) eindeutig festgestellt. Die definierten Oligothiophene zeigten Chiralitätsverstärkung in polaren Lösungsmitteln wie *n*-Butanol, was durch eine nichtlineare Abhängigkeit des CD-Effekts vom Enantiomerenüberschuss von Mischungen aus chiralem **27a** und achiralem **27b** belegt wurde. In beiden Beispielen ist eine sorgfältige Präparation der Aggregate unerlässlich: Ein einfaches Vereinigen der Verbindungen ergab keine Chiralitätsverstärkung, und das schnelle Abkühlen der gemischten Aggregate führte zu CD-Spektren, die zu den Spektren nach langsamem Abkühlen invers waren. Die Bildung eines thermodynamisch stabilen Aggregats wird also offensichtlich durch kinetische Effekte behindert.

Ein ähnliches Beispiel ist die Chiralitätsverstärkung in einem OPV-Derivat mit Hydroxyendgruppen.<sup>[120-122]</sup> Derartige Verbindungen bilden Organogele in verschiedenen Lösungsmitteln, und für Mischungen aus chiralen und achiralen Derivaten in Dodecan wurde ein Befehlseffekt beobachtet. AFM- und CD-Messungen zufolge werden in dem System aber zunächst einzelne nichthelikale Stapel des achiralen OPV-Derivats, linksgängige Stapel des chiralen OPV-Derivats und rechtsgängige gemischte Aggregate aus chiralem und achiralem OPV-Derivat gebildet, die sich später zu Überstrukturen zusammenlagern. Daher nimmt der CD-Effekt bei Zugabe von mehr als 23 Mol-% des chiralen OPV-Derivats deutlich ab, was auf das Auftreten von Stapeln mit entgegengesetzter Helizität hindeutet. Eine derartige Umkehrung der Helizität wurde auch bei anderen Systemen beobachtet, z. B. bei Merocyanin-Farbstoffen. Hier zeigt sich, wie wichtig es ist, bei Experimenten zur Chiralitätsverstärkung thermodynamisch stabile Systeme zu betrachten.<sup>[123]</sup>

Foldamere sind eine interessante Klasse von Oligomeren/Polymeren. Sie verhalten sich in Lösung gewöhnlich wie Polymere mit Zufallsstruktur, aber unter bestimmten Bedingungen können sie bevorzugt eine helikale Orientierung einnehmen und sich in diesem Zustand zu kolumnaren Strukturen stapeln.<sup>[124-130]</sup> Moore und Ray wiesen nach, dass achirale *m*-Phenylenethinylen(*m*-PPE)-Oligomere (Schema 16a) links- oder rechtsgängige Helices bilden können (Schema 16b).<sup>[131]</sup> Wenn eine chirale Seitenkette vorlag (**28b**), war eine bestimmte Helizität bevorzugt, und aus CD-Messungen wurde die Bildung einer chiralen kolumnaren Überstruktur abgeleitet. Denaturierungsexperimente in Lösung sprechen für einen hierarchischen Wachstumsprozess, bei dem zunächst definierte Helices gebildet werden, die sich

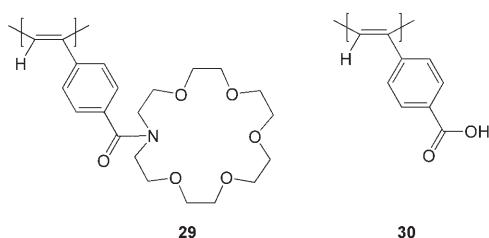


**Schema 16.** a) Polare und unpolare Oligo-*m*-PPE-Derivate **28**. b) In manchen Lösungsmitteln liegt eine Knäuelkonformation vor („good solvents“), in anderen nehmen die Moleküle eine helikale Konformation ein und stapeln sich zu einer kolumnaren Überstruktur („bad solvent“).

anschließend zu Säulen stapeln.<sup>[127,129]</sup> Gemäß Befehlsprinzip-Experimenten mit Mischungen aus **28a** und **28b** ist der Sta-pelungsprozess kooperativ: Chirale Oligomere mit einer be-stimmten Helizität fungieren als Plattform, an die die achi-ralen Moleküle andocken können, und somit wird anstelle des anderenfalls achiralen Oligomers ein chirales Oligomer auf-gebaut.<sup>[127,131]</sup> Auch die lipophilen *m*-PPE-Oligomere **28c** nahmen in Heptan eine helikale Konformation mit einer bevorzugten Gangrichtung ein. Die Stärke dieses Effekts änderte sich stark mit der Zeit, was teilweise auf Aggregati-onsprozesse zurückgeführt wurde.<sup>[128]</sup>

Die intrinsisch helikalen Moleküle des verwandten Heli-cens bilden in unpolaren Lösungsmitteln selbstorganisierte Säulen, wenn die Verbindung enantiomerenrein vor-liegt.<sup>[132,133]</sup> Aufgrund ihrer Struktur können die chiralen He-licenmoleküle nicht in den Säulen rotieren, sodass diese Voraussetzung für eine Chiralitätsverstärkung erfüllt ist. Racemisches Helicen löste sich deutlich schlechter in Dode-can als das reine Enantiomer und bildete unter identischen Bedingungen keinerlei Fasern.<sup>[132]</sup> Ausgedehnte Säulen, die sich zu Faserstrukturen anordnen, können demnach nur von Molekülen einheitlicher Helizität aufgebaut werden. Eine Chiralitätsverstärkung scheint in diesem System nicht mög-lich zu sein.

Einer interessanten Variante der Chiralitätsverstärkung begegnet man schließlich beim Chiralitätstransfer von nichtracemischen Gastmolekülen auf achirale helikale Makromoleküle über nichtkovalente Wechselwirkungen. Dieses Konzept wird allgemein als Chiralitätsinduktion oder -erkennung bezeichnet.<sup>[11]</sup> Poly(phenylacetylene) wurden durch Yashima und Masuda und Mitarbeiter auf die Fähigkeit zur Bildung helikaler Strukturen hin untersucht.<sup>[11, 134–139]</sup> In Poly(phenylacetylenen) mit Kronenether- oder Säureseitengruppen (**29** bzw. **30**, Schema 17) induzierte der Zusatz von chiralen Aminosäuren bzw. Aminen einen CD-Effekt,<sup>[140]</sup> der anzeigen, dass nunmehr eine bestimmte Helizität des Polymerrückgrats begünstigt war. Ein bemerkenswertes „Gedächtnis“ für eine induzierte Helizität zeichnet das Polymer **30** aus: Nach vollständigem Austausch des chiralen Amins gegen ein achirales Amin behielt das Makromolekül seine Helizität noch lange bei. Die Erkennung geringfügiger



**Schema 17.** Die substituierten Poly(phenylacetylene) **29** und **30** wurden in Studien zur Chiralitätserkennung eingesetzt.

Enantiomerenüberschüsse in  $\alpha$ -Aminosäuren durch **29** spricht für eine starke Chiralitätsverstärkung dank kooperativer nichtkovalerter Wechselwirkungen an den Kronenether-Seitengruppen.<sup>[136]</sup>

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Chiralitätsverstärkung ist in den vergangenen zehn Jahren für eine wachsende Zahl nichtkovalerter Systeme nachgewiesen worden, und so verdichtet sich auch das Wissen über die Ursachen dieses Phänomens. Es ist noch zu früh, um allgemeingültige Richtlinien aufzustellen, mit deren Hilfe vorhergesagt werden kann, unter welchen Umständen eine Chiralitätsverstärkung auftreten wird, doch wir können einige Merkmale herausstellen, die in den unterschiedlichen vorgestellten Beispielen wiederholt auftraten:

- 1) Die Fähigkeit einer Verbindung, als intrinsisch chirales Objekt (Propellerform der scheibenförmigen Trisamide), helikales Objekt (*m*-PPE-Foldamere) oder chiraler, verzerrter Komplex (wasserstoffverbrückte Aggregate mit Rosettenmotiv) vorzuliegen, ist eine Voraussetzung für den Chiralitätstransfer, denn so entsteht eine chirale Plattform für das Andocken achiraler Moleküle.
- 2) In allen beschriebenen Systemen, die eine Chiralitätsverstärkung aufweisen, finden sich unterschiedliche nichtkovalente Wechselwirkungen – beispielsweise intermolekulare Wasserstoffbrücken in Kombination mit  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen und Mikrophasentrennung (scheibenförmige Trisamid- und Triazinderivate) oder  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung in Kombination mit solvophoben Wechselwirkungen (Oligo- und Polythiophene sowie *m*-PPE-Foldamere). Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen müssen aber aufeinander abgestimmt sein, denn falls eine die andere stark überwiegt, so mag Chiralität zwar im flüssigkristallinen Zustand noch vorliegen, gewöhnlich aber nicht mehr im gelösten Zustand.
- 3) Thermotrope und lytische Mesomorphie, im Idealfall beides, ist in Kombination mit dem Vorliegen unbeweglicher Moleküle in der kolumnaren Struktur gewöhnlich eine gute Voraussetzung für eine Chiralitätsverstärkung (scheibenförmige Trisamidderivate, difunktionelle Ureidotriazine und Ureidopyrimidinone). Darüber hinaus ist die starke und kooperative Aggregation der Moleküle in Lösung (Porphyrine, scheibenförmige Trisamidderivate) eine Bedingung für die Chiralitätsverstärkung.

Eine gründliche Untersuchung dynamischer Systeme auf das Auftreten einer Chiralitätsverstärkung muss viele Faktoren berücksichtigen. Die heutige supramolekulare Chemie beruht auf dem Konzept von Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht und der Bildung des energetisch günstigsten Zustands. Jüngste Untersuchungen zum Entstehungsmechanismus (isodesmischer oder Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus) und zu den verschiedenen Zuständen auf einer komplexen Energiehyperfläche mit kinetisch inerten, metastabilen Zuständen haben das Verständnis der Chiralitätsverstärkung in dynamischen supramolekularen Aggregaten vertieft. Wird etwa die thermodynamisch stabilste Spezies nicht sofort gebildet, wie bei scheibenförmigen Molekülen mit Harnstoffgruppen und bei den Oligothiophenen, so ergeben sich komplizierte CD-Spektren, und Experimente mit Mischungen aus chiralen und achiralen Verbindungen lassen sich nur schwer interpretieren. Weil in vielen der vorgestellten Beispiele die genauen Ursachen der CD-Effekte nicht bekannt sind, wäre ein theoretisches Modell, das diese Effekte in Molekülaggregaten erklärt, zur Ergänzung der experimentellen Untersuchungen wünschenswert. Wichtige Einblicke könnten auch quantitative Berechnungen der Energien der an einer Chiralitätsverstärkung beteiligten Prozesse geben. Erst dann können wir die Studien zur Chiralitätsverstärkung in dynamischen Systemen umfassend auswerten und den Gründen für die allgegenwärtige Verbreitung der Chiralität in der Natur auf die Spur kommen.

*Wir danken Jef Vekemans für stete Förderung, Martijn Veld für Mithilfe bei der künstlerischen Gestaltung und der NWO (Council of Chemical Sciences) für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 23. März 2007  
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2007

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- 
- [1] I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 259, 123.
  - [2] W. A. Bonner, *Origins Life Evol. Biosphere* **1991**, 21, 59.
  - [3] P. L. Luisi, *The Emergence of Life: From Chemical Origins to Synthetic Biology*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
  - [4] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1995**, 378, 767.
  - [5] M. M. Green, S. K. Jha, *Chirality* **1997**, 9, 424.
  - [6] M. M. Green in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 491–520.
  - [7] M. M. Green, K.-S. Cheon, S.-Y. Yang, J.-W. Park, S. Swanson, W. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 672.
  - [8] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3139.
  - [9] A. Teramoto, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 667.
  - [10] F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 983.
  - [11] E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 42.
  - [12] E. Yashima, N. Okamoto in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 521–546.

- [13] K. Maeda, E. Yashima, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 47.
- [14] C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2448.
- [15] R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3729.
- [16] A. Brizard, R. Oda, I. Huc, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256, 167.
- [17] L. Brunsved, E. W. Meijer, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Top. Stereochem.* **2003**, 24, 373.
- [18] M. A. Mateos-Timoneda, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 363.
- [19] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4039.
- [20] J. L. Serrano, T. Sierra, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, 73.
- [21] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 65; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 63.
- [22] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4063.
- [23] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4941.
- [24] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, 268, 1860.
- [25] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, S. K. Jha, C. Andreola, M. P. Reidy, *Macromolecules* **1998**, 31, 6362.
- [26] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6452.
- [27] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4181.
- [28] P. van der Schoot, M. A. J. Michels, L. Brunsved, R. P. Sijbesma, A. Ramzi, *Langmuir* **2000**, 16, 10076.
- [29] J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8253.
- [30] J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *Langmuir* **2003**, 19, 1375.
- [31] J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10691.
- [32] J. van Gestel, P. van der Schoot, M. A. J. Michels, *Macromolecules* **2003**, 36, 6668.
- [33] F. Tanaka, *Macromolecules* **2004**, 37, 605.
- [34] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 300.
- [35] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2648.
- [36] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 873.
- [37] J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5490.
- [38] J. van Gestel, *Macromolecules* **2004**, 37, 3894.
- [39] E. W. Meijer, J. A. J. M. Vekemans, A. R. A. Palmans, P. Breure, J. De Kraker, L. Brunsved, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 41, 902.
- [40] J. van Herrikhuyzen, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 1539.
- [41] L. Brunsved, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6175.
- [42] L. Brunsved, B. G. G. Lohmeijer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Inclusion Phenom. Macroyclic Chem.* **2001**, 41, 61.
- [43] L. Brunsved, B. G. G. Lohmeijer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2000**, 2305.
- [44] P. Jonkheijm, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Science* **2006**, 313, 80.
- [45] T. Metzroth, A. Hoffmann, A. Rapp, E. W. Meijer, H. W. Spiess, I. Schnell, J. Gauss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14759.
- [47] J. J. Van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 397, 191.
- [48] L. Brunsved, A. P. H. J. Schenning, M. A. C. Broeren, H. M. Janssen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Lett.* **2000**, 292.
- [49] A. J. Wilson, J. van Gestel, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2006**, 4404.
- [50] Y. Matsunaga, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 141, 327.
- [51] Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 207.
- [52] K. Hanabusa, C. Koto, M. Kimura, H. Shirai, A. Kakehi, *Chem. Lett.* **1997**, 429.
- [53] K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1997**, 191.
- [54] M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Chem. Commun.* **1999**, 1945.
- [55] A. Sakamoto, D. Ogata, T. Shikata, O. Urakawa, K. Hanabusa, *Polymer* **2006**, 47, 956.
- [56] A. Sakamoto, D. Ogata, T. Shikata, K. Hanabusa, *Macromolecules* **2005**, 38, 8983.
- [57] T. Shikata, D. Ogata, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 508.
- [58] D. Ogata, T. Shikata, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15503.
- [59] M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5446.
- [60] G. S. Tulevski, M. L. Bushey, J. L. Kosky, S. J. T. Ruter, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1836.
- [61] T.-Q. Nguyen, R. Martel, P. Avouris, M. L. Bushey, L. Brus, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5234.
- [62] M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8157.
- [63] M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2828.
- [64] M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8264.
- [65] M. M. J. Smulders, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [66] A. J. Wilson, M. Masuda, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2275.
- [67] M. Masuda, P. Jonkheijm, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15935.
- [68] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 510.
- [69] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1267.
- [70] A. Fechtenkötter, N. Tchobotareva, M. Watson, K. Müllen, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3769.
- [71] A. J. Fleming, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, H. J. Byrne, W. J. Blau, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 37.
- [72] A. F. Thunemann, S. Kubowicz, C. Burger, M. D. Watson, N. Tchobotareva, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 352.
- [73] W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10801.
- [74] C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, S. J. Picken, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1120.
- [75] C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. P. M. Kentgens, M. A. C. Devillers, A. Meijerink, S. J. Picken, U. Sohling, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 171.
- [76] C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957.
- [77] H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785.

- [78] A. Kraft, F. Osterod, R. Fröhlich, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6425.
- [79] R. Lauceri, M. De Napoli, A. Mammana, S. Nardis, A. Romeo, R. Purrello, *Synth. Met.* **2004**, *147*, 49.
- [80] R. Lauceri, R. Purrello, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 61.
- [81] T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6350.
- [82] J. M. Ribo, J. Crusats, F. Sagues, J. Claret, R. Rubires, *Science* **2001**, *292*, 2063.
- [83] P. Chen, X. Ma, P. Dua, M. Liu, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2419.
- [84] T. Ishii-i, R. Kuwahara, A. Takata, Y. Jeong, K. Sakurai, S. Mataka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 763.
- [85] H. Lee, D. Kim, H.-K. Lee, W. Qiu, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*.
- [86] R. I. Gearba, M. Lehmann, J. Levin, D. A. Ivanov, M. H. J. Koch, J. Barberá, M. G. Debije, J. Piris, Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1614.
- [87] T. Ishii-i, T. Hirayama, K.-i. Murakami, H. Tashiro, T. Thiemann, K. Kubo, A. Mori, S. Yamasaki, T. Akao, A. Tsuboyama, T. Mukaide, K. Ueno, S. Mataka, *Langmuir* **2005**, *21*, 1261.
- [88] L. Brunsved, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071.
- [89] J. H. K. K. Hirschberg, L. Brunsved, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, *407*, 167.
- [90] L. Brunsved, J. A. J. M. Vekemans, J. H. K. K. Hirschberg, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4977.
- [91] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. Folmer, J. H. Hirschberg, R. F. Lange, J. K. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601.
- [92] J. H. K. K. Hirschberg, R. A. Koevoets, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4222.
- [93] A. W. Bosnian, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromol. Symp.* **2003**, *201*, 143.
- [94] J. H. Hirschberg, L. Brunsved, A. Ramzi, J. A. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, *407*, 167.
- [95] A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 409.
- [96] Z. Tomovic, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] M. A. Mateos-Timoneda, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 67.
- [98] M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, G. J. ten Cate Mattijs, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 285.
- [99] L. J. Prins, J. Huskens, F. De Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* **1999**, *398*, 498.
- [100] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37.
- [101] L. J. Prins, F. De Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* **2000**, *408*, 181.
- [102] L. J. Prins, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10153.
- [103] M. A. Mateos-Timoneda, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2630.
- [104] J. M. Rivera, S. L. Craig, T. Martin, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2130.
- [105] H. Fenniri, B.-L. Deng, A. E. Ribbe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11064.
- [106] T. Kato, T. Matsuoka, M. Nishii, Y. Kamikawa, K. Kanie, T. Nishimura, E. Yashima, S. Ujiie, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1969.
- [107] S. Yagai, T. Nakajima, K. Kishikawa, S. Kohmoto, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11134.
- [108] E. Mezzina, P. Mariani, R. Itri, S. Masiero, S. Pieraccini, G. P. Spada, F. Spinazzi, J. T. Davis, G. Gottarelli, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 388.
- [109] C. Thalacker, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 209.
- [110] H. Fenniri, B.-L. Deng, A. E. Ribbe, K. Hallenga, J. Jacob, P. Thiagarajan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 6487.
- [111] H. Fenniri, P. Mathivanan, K. L. Vidale, K. Sherman, K. Hallenga, K. V. Wood, J. G. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3854.
- [112] R. K. Castellano, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11156.
- [113] Y. Kamikawa, M. Nishii, T. Kato, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5942.
- [114] S. Bonazzi, M. Capobianco, M. M. De Morais, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. Ponzi Bossi, G. P. Spada, L. Tonelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5809.
- [115] P. K. Dominick, M. B. Jarstfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5050.
- [116] J.-I. Park, S. L. Roth, K. E. Price, D. T. McQuade, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 3271.
- [117] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 285.
- [118] B. M. W. Langeveld-Voss, D. Beljonne, Z. Shuai, R. A. J. Janssen, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, J.-L. Bredas, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1343.
- [119] A. P. H. J. Schenning, A. F. M. Kilbinger, F. Biscarini, M. Cavallini, H. J. Cooper, P. J. Derrick, W. J. Feast, R. Lazzaroni, P. Leclerc, L. A. McDonell, E. W. Meijer, S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1269.
- [120] A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. J. George, C. Vijayakumar, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1141.
- [121] S. J. George, A. Ajayaghosh, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3422.
- [122] A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. Mahesh, V. K. Praveen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7729.
- [123] A. Lohr, A. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071.
- [124] J.-L. Hou, H.-P. Yi, X.-B. Shao, C. Li, Z.-Q. Wu, X.-K. Jiang, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, Z.-T. Li, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 796.
- [125] J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2004**, 60.
- [126] R. B. Prince, J. S. Moore, L. Brunsved, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4150.
- [127] L. Brunsved, E. W. Meijer, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7978.
- [128] L. Brunsved, R. B. Prince, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1525.
- [129] R. B. Prince, L. Brunsved, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 228.
- [130] R. W. Sinkeldam, M. H. C. J. van Houtem, G. Koekelberghs, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 383.
- [131] C. R. Ray, J. S. Moore, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 91.
- [132] C. Nuckolls, T. J. Katz, G. Katz, P. J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79.
- [133] C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9541.
- [134] H. Goto, H. Q. Zhang, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2516.
- [135] G. Kwak, T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 71.
- [136] R. Nonokawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1278.
- [137] J. Tabei, R. Nomura, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 323.
- [138] J. Tabei, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1175.
- [139] J. Tabei, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8603.
- [140] H. Goto, Q. Zhang Hao, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2516.