

Helixinversion in responsiven Foldameren durch achirale Gastmoleküle (Halogenidionen)**

Robert M. Meudtner und Stefan Hecht*

Das Interesse an Foldameren^[1] und an helikal faltenden Polymeren^[2] hat in den letzten Jahren beträchtlich zugenommen, was das große Potenzial dieses Forschungsfeldes widerspiegelt. Insbesondere die wohldefinierte, jedoch dynamische Struktur des Rückgrats in Verbindung mit dem Ansprechverhalten auf externe Stimuli bietet geeignete Voraussetzungen, um diverse Funktionen für Anwendungen in der Aktuatorik,^[4,5] im Stofftransport^[5] und in der Sensorik^[6] zu implementieren. Im letztgenannten Fall ermöglicht die inhärente Chiralität des helikalen Rückgrats eine einfache Beobachtung von Konformationsumwandlungen durch Circular dichroismus(CD)-Spektroskopie. Im Idealfall führt die Wechselwirkung mit Gastmolekülen zu einem Überschuss einer der beiden Helizitäten, der sich als extern induzierter CD-Effekt nachweisen lässt.^[7,8] Der Chiralitätstransfer auf das üblicherweise achirale Rückgrat erfolgt durch Wechselwirkung mit einem *chiralen* Gast,^[7,9] wobei eine Inversion des Helixdrehsinns (genauer dessen Überschusses)^[10] normalerweise durch Wechselwirkung mit dem anderen Enantiomer des Gastmoleküls hervorgerufen wird.^[11] Ein tieferes Verständnis des Chiralitätstransfers und der Chiralitätsverstärkung sollte Einblicke in den Ursprung der Homochiralität von Biomakromolekülen geben^[12] und die gezielte Entwicklung neuer Materialien für Anwendungen in der chiralen Erkennung, der Sensorik, der Stofftrennung und der Katalyse ermöglichen.^[13] Zu diesem Zweck ist ein effektiver Zugang zu responsiven Foldameren, die gezielt in ihrer Beschaffenheit verändert werden können (idealerweise sogar unter abiotischen Bedingungen), wünschenswert. Hier beschreiben wir die effektive Synthese einer neuartigen Klasse von responsiven Foldameren, so genannten „Clickameren“, sowie Untersuchungen ihres Faltungsverhaltens. Insbesondere berichten wir über ein überraschendes Phänomen der Helixinversion^[11]

in Gegenwart von *achiralen* Gastmolekülen (Halogenidionen).

Unsere Strategie ist an den von Lehn und Mitarbeitern entwickelten Ansatz des „Helizitäts-Codons“ angelehnt, der die starke Präferenz von Bipyridin und anderen Aza-Arenen, in einer *anti*-Konformation vorzuliegen, nutzt, um helikale Strukturen zu erzeugen.^[14] Wir verwenden die hocheffiziente Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition, mittlerweile bekannt als Clickreaktion,^[15] von Arylaziden und Arylacetylenen, um Rückgratstrukturen aus helikogenen alternierenden Triazol- und Pyridin-Bausteinen aufzubauen. Die resultierende 2,6-Bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridin-Struktur zeigt eine starke Präferenz für die *anti-anti*-Konformation,^[16a] wobei die präorganisierten geknickten Bausteine durch *meta*-verknüpfte Phenyleneinheiten, die als Scharniere fungieren, miteinander verbunden sind. Das Verdrehen entlang einer minimalen Zahl dieser Scharniere führt zur Faltung in eine helikale Konformation, die enthalpisch durch die resultierenden π - π -Wechselwirkungen stabilisiert wird (Abbildung 1). In amphiphilen Systemen erfolgt eine weitere Sta-

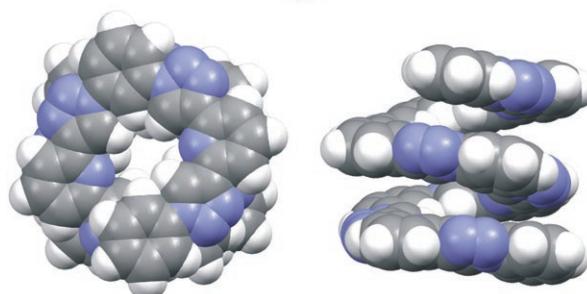
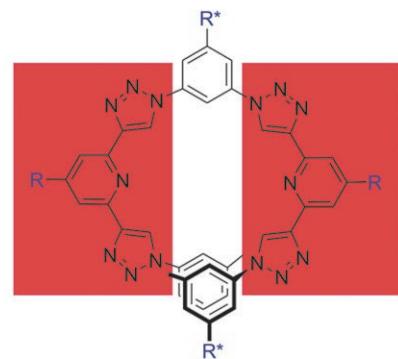


Abbildung 1. Konzept der Clickamere. Oben: Die helikale Faltung basiert auf der Verknüpfung von präorganisierten 2,6-Bis(1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin-Einheiten (rot) über *meta*-Phenyl-Einheiten (schwarz) und auf π - π -Wechselwirkungen, die bei amphiphilen Strukturen durch den solvophoben Effekt polarer Lösungsmittel induziert werden (R und R*: polare Seitenketten). Unten: Kalottenmodell des Heptadecamers (Aufsicht und Seitenansicht), das zwei komplette Helixwindungen aufweist (Van-der-Waals-Radien sind dargestellt, Seitenketten sind nicht gezeigt).

[*] R. M. Meudtner, Prof. Dr. S. Hecht
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-6940
E-Mail: sh@chemie.hu-berlin.de
Homepage: <http://www.hechtlab.de>

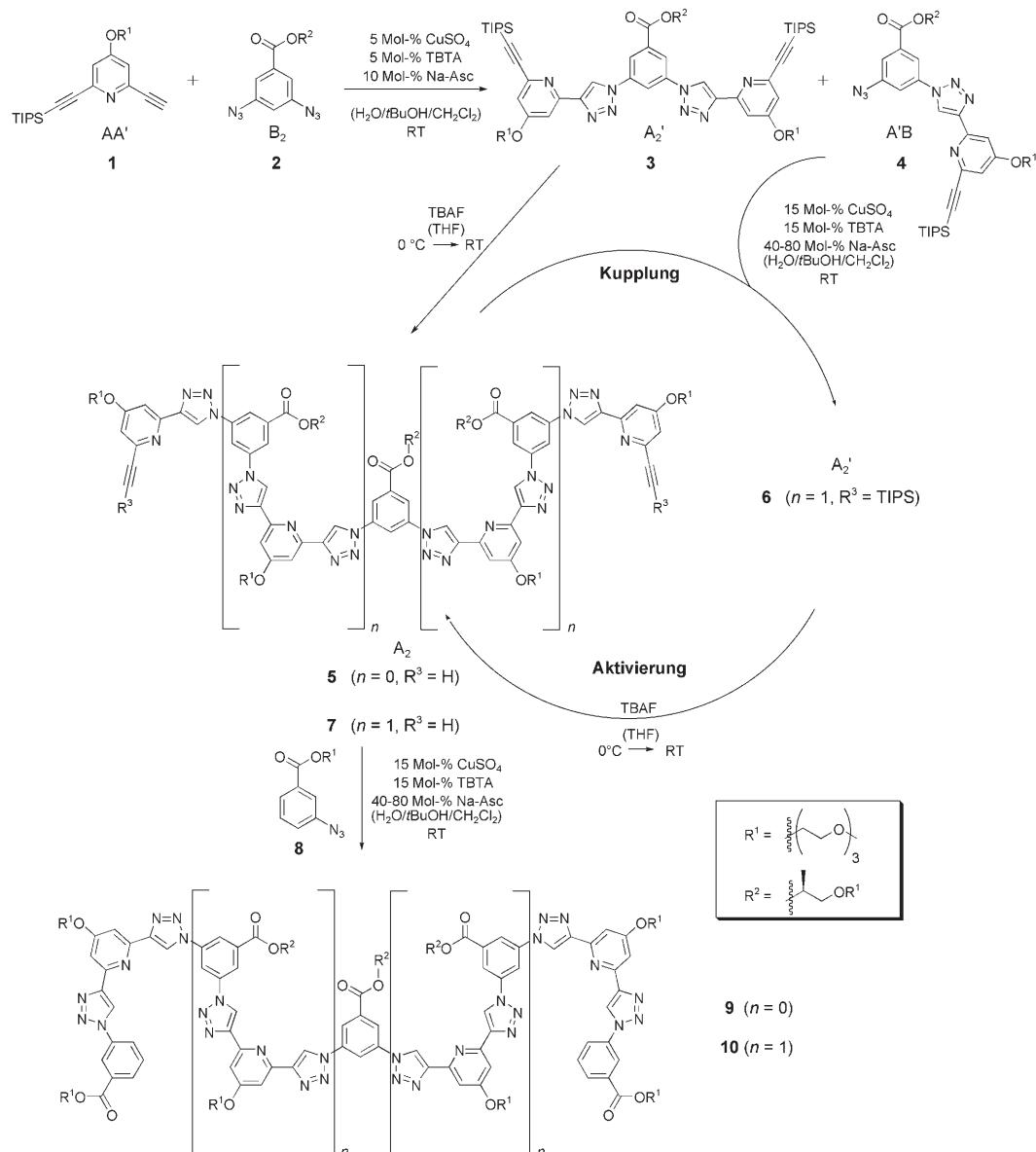
[**] Die Autoren danken Jutta Schwarz und Irén Fischer für Hilfe bei einigen Monomersynthesen sowie Dr. Ralf Bienert und Prof. Dr. Andreas Thünemann (BAM) für Unterstützung bei der dynamischen Lichtstreuung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (ERA Chemistry Net Projekt „SurConFold“) und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Weiterer Dank gilt der Wacker AG, BASF AG, Bayer Industry Services und Sasol Germany für Chemikalienspenden.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

bilisierung der helikalen Struktur durch den solvophoben Effekt.^[17] Molekilmmodelle des aus 17 (hetero)aromatischen Ringen bestehenden Oligomers **10** offenbaren ein weiteres interessantes Strukturmerkmal dieser Clickamere, nämlich eine ungewöhnliche Vierfachsymmetrie in Bezug auf die Zahl der Seitenketten pro Windung.^[14c,d,18]

Zum Aufbau der Oligomerstränge wurde ein repetitiver bidirektonaler Synthesezyklus verwendet, bestehend aus der Clickreaktion als Kupplungsschritt und einer Protodesilylierung als Aktivierungsschritt (Schema 1).^[16a,19] Zunächst wird das Pyridinbisacetylen **1** (AA'-Monomer) mit dem Phenylbisazid **2** (B_2) gekuppelt, um in einem Syntheseschritt den zentralen Baustein **3** (A_2') und das monogeschützte Monomer **4** ($A'B$) zu erhalten. Die höheren Oligomere werden in Reaktionssequenzen bestehend aus der Kupplung des unge-

schützten Kerns **5** (oder entsprechend höherer Homologe wie **7**) mit dem Monomer **4** um acht heteroaromatische Wiederholungseinheiten pro Sequenz verlängert. Es folgt die Entschützung und schließlich die Terminierung der beiden aktivierte Oligomerenden mit dem Monoazid **8** zu den Oligomeren **9** bzw. **10**.^[20] Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen (Verwendung von Tris(benzyltriazolylmethyl)amin (TBTA) als Cu¹-stabilisierender Ligand^[16a,21] sowie der orthogonalen Triisopropylsilyl(TIPS)-Schutzgruppe)^[16a] konnten die Oligomere in hohen Gesamtausbeuten erhalten werden. Am unpolaren (hetero)aromatischen Oligomergrat wurden polare Oligo(ethylenglycol)-Seitenketten angebracht, um den solvophoben Effekt als weitere Triebkraft für die helikale Faltung im resultierenden amphiphilen System nutzen zu können.^[17] Zusätzlich vermitteln die Sei-



Schema 1. Synthese der Clickamere **9** und **10** durch einen bidirektonalen Wachstumsprozess, bestehend aus sich wiederholenden Sequenzen von 1) Kupplung mit dem verlängerten A'B-Monomer **4** und 2) Entschützung sowie nachfolgender Terminierung der Oligomerrückgratenden. TBTA = Tris(benzyltriazolylmethyl)amin, Na-Asc = Natriumascorbat, TIPS = Triisopropylsilyl, TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid

tenketten eine gute Löslichkeit. Des Weiteren ermöglicht der gezielte Einbau von chiralen Seitenketten an den *meta*-Phenyleneinheiten die Verwendung der CD-Spektroskopie zur Untersuchung des Konformationsverhaltens in Lösung.

Nach erfolgreicher Synthese und Standardcharakterisierung wurde das Faltungsverhalten des Clickamers **10**, das in der helikalen Form zwei Helixwindungen mit stabilisierenden intramolekularen π - π -Wechselwirkungen aufweist, in verdünnter Lösung mit optischen Spektroskopiemethoden untersucht. Da sich die optischen Spektren des Oligomers **10** in Acetonitril nicht von denen in Chloroform unterschieden,^[18b] war der Zusatz von Wasser notwendig, um die solvophobe Triebkraft für die Faltung in die helikale Struktur zu erhöhen.^[17] Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **10** (Abbildung 2, oben) zeigen eine hypochrome und bathochromie

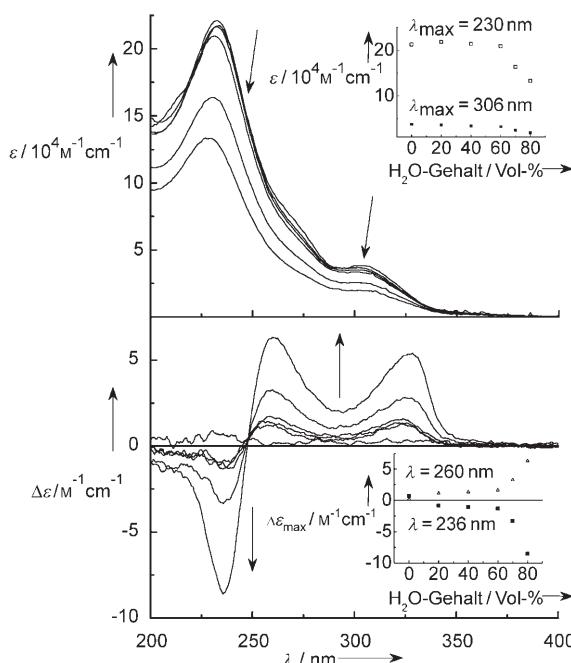


Abbildung 2. Optische Spektren des Clickamers **10** ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$) in Acetonitril und mit steigendem Wasseranteil bei 25°C . Oben: UV/Vis-Absorptionsspektrum; unten: CD-Spektrum.

Verschiebung der Banden bei 230 und 306 nm, die auf eine gestapelte Anordnung der Chromophoreinheiten mit steigendem Wassergehalt schließen lassen. Bei höheren Wasseranteilen geht das intensive Absorptionsmaximum des Clickamer-Rückgrats mit einem deutlich ausgeprägten Kurvenverlauf im CD-Spektrum einher, das eine positive Excitonenchiralität^[22] mit einem Nulldurchgang bei 246 nm und ein bathochrom verschobenes positives Signal bei 260 nm zeigt (Abbildung 2, unten). Dies deutet auf die Population einer helikalen Konformation mit einem Überschuss eines Helixdrehsinns als Folge des Chiralitätstransfers von den chiralen Seitenketten auf das Oligomerenrückgrat hin (chiraler Anisotropiefaktor $g = 0.0006$ in 80 % Wasser).^[19] Der Übergang in die gefaltete Konformation mit steigendem Wasseranteil spiegelt sich ebenso in den Fluoreszenzspektren wider, die einen Übergang von der scharfen monomerähnlichen Emis-

sion bei 373 nm zu einer breiten, excimerähnlichen Emission bei 409 nm zeigen, was charakteristisch für gestapelte Chromophore in einer helikalen Konformation ist.^[19] Der Übergang in die gefaltete Konformation wird ab einem Wasseranteil von 60 % besonders effektiv, wie die nichtlinearen Zusammenhänge der optischen Signale als Funktion des Wassergehalts belegen (Einschübe in Abbildung 2). Aggregation als ein anderer möglicher einwirkender Faktor kann ausgeschlossen werden, wie durch den linearen Zusammenhang in Verdünnungsexperimenten und die Abwesenheit von Aggregaten in dynamischen Lichtstreuexperimenten nachgewiesen wurde. Ferner lassen die CD-Spektren keine signifikante Änderung innerhalb des zugänglichen Temperaturbereichs von 5 – 75°C erkennen, sodass von einer chiralen Induktion durch intramolekularen Chiralitätstransfer, nicht aber durch Aggregatbildung ausgegangen werden kann.^[23] Während diese Experimente eindeutig die Bildung einer helikalen Struktur des Clickamers **10** in Wasser/Acetonitril belegen, zeigen entsprechende Messungen des kürzeren Oligomerenstrangs **9** nur eine schwache Population der helikalen Konformation.

In Reinsubstanz unterliegen 2,6-Bis(1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine bei Komplexierung mit Metallionen oder einfacher Protonierung einer drastischen Strukturveränderung von der geknickten *anti-anti*-Konformation in eine gestreckte *syn-syn*-Konformation.^[16a] Folglich wurde Clickamer **10**, das vier solcher schaltbarer Untereinheiten enthält, bezüglich des Verhaltens bei Protonierung untersucht (Abbildung 3).

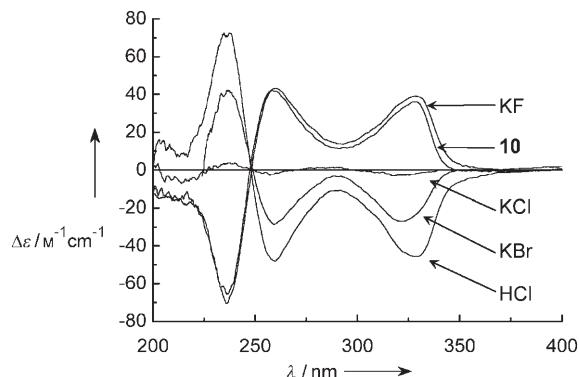


Abbildung 3. Optisches Ansprechverhalten des Clickamers **10** auf Halogenidionen: KF, KCl, KBr (unter neutralen pH-Bedingungen) und HCl.

Überraschenderweise führte die Zugabe von HCl nicht wie erwartet zu einer Denaturierung der helikalen Konformation, sondern zu einer exakten Inversion des CD-Signals. Um die Rolle des Gegenions in diesem Erkennungsprozess zu untersuchen, wurde der Einfluss unterschiedlicher Halogenidionen auf den Verlauf des CD-Signals bei neutralem pH-Wert untersucht. Während die Zugabe von Fluoridionen zu einem leichten Anstieg der CD-Intensität bei ansonsten gleichem Kurvenlauf wie bei reinem **10** führte, verursachten Chlorid- und Bromidionen invertierte Kurvenverläufe. Mit Cl^- wurde eine deutlich kleinere Intensität beobachtet. Der isodichroische Punkt bei 248 nm und die konstante Lage bei gleicher

relativer Intensität der Kurven unterstreichen das Vorhandensein einer sauberen Inversion bei ansonsten gleich bleibender helikaler Konformation.

Unseres Wissens nach ist dies das erste Beispiel einer Helixinversion,^[10] die durch die Wechselwirkung mit einem achiralen Stimulus hervorgerufen wird.^[11] Bemerkenswert ist auch die Selektivität bezüglich der Halogenidionen, besonders vor dem Hintergrund, dass Anionen vor allem in wässrigen Medien bekanntermaßen schwer zu erkennen sind.^[24] Über den Mechanismus der Anionenerkennung können wir nur spekulieren, offenbar scheint aber die Größe des Anions bei der Wechselwirkung mit der Helix eine wesentliche Rolle zu spielen. Eine Absenkung des pH-Werts scheint den Effekt noch zu verstärken, allerdings spielt das Gegenkation beim Erkennungsprozess offenbar keine Rolle, wie durch ein unverändertes CD-Signal nach Komplexierung des Kaliumions mit [18]Krone-6 nachgewiesen wurde.^[19] In Anbetracht der sauberen Inversion zum Helixspiegelbild, sogar unter neutralen pH-Bedingungen, scheint eine Wechselwirkung der Halogenidionen mit den Oligo(ethylenglycol)-Seitenketten, die dann den intramolekularen^[25] Chiralitätstransfer zum (hetero)aromatischen Rückgrat verändert, wahrscheinlich. Bemerkenswert ist, dass die relativ schwache Wechselwirkung mit Halogenidionen solch eine starke Änderung des CD-Signals zur Folge hat. Dies spiegelt die leichte Verschiebbarkeit des Gleichgewichts zwischen links- und rechtsdrehender Helix wider.

Zusammenfassend haben wir eine neue, als Clickamere bezeichnete Klasse von Foldameren mit außergewöhnlichen Faltungs- und Erkennungseigenschaften in wässrigen Systemen vorgestellt. Neben ihrer einfachen und effizienten Synthese zeigen die Clickamere eine einzigartige Helixinversion in Gegenwart von Halogenidionen. Weiterführende Studien unserer Arbeitsgruppe gelten den strukturellen Grundlagen der Halogeniderkennung und einer Ausweitung auf die Erkennung von Übergangsmetallionen.^[16] Weiterhin werden derzeit der Einfluss der Beschaffenheit der Monomerbausteine, des Grades der Präorganisation und der Stärke der π , π -Wechselwirkung auf das Faltungsverhalten der Foldamere untersucht.^[26]

Eingegangen am 18. Februar 2008
Online veröffentlicht am 21. Mai 2008

Stichwörter: Chiralität · Clickchemie · Foldamere ·
Helikale Polymere · Helixinversion

- [1] a) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173–180; b) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011.
 [2] a) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013–4038; b) J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039–4070.
 [3] *Foldamers: Structure, Properties, and Applications* (Hrsg.: S. Hecht, I. Huc), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
 [4] Beispiele: a) M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5201–5206; b) D. Pijper, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3767–3770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3693–3696. Ein kritischer Überblick: c) D. W. Urry, *Angew. Chem.*

1993, *105*, 859–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 819–841.

- [5] Beispiele: a) A. Khan, C. Kaiser, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1912–1915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1878–1881; b) A. Khan, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4764–4774.
 [6] Übersichtsartikel: a) E. Yashima, K. Maeda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3–12; b) K. Maeda, E. Yashima, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 47–88; c) E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 42–51.
 [7] Foldamere, bei denen die CD-Aktivität durch das Binden von kleinen chiralen Molekülen im Innenraum induziert wird: a) R. B. Prince, S. A. Barnes, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2758–2762; b) A. Tanatani, M. J. Mio, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1792–1793; c) M. Inouye, M. Waki, H. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2022–2027; d) H. Abe, N. Masuda, M. Waki, M. Inouye, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16189–16196; e) M. Waki, H. Abe, M. Inouye, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3119–3121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3059–3061. Helikal faltende Polymere, bei denen die CD-Aktivität durch Wechselwirkung von kleinen chiralen Molekülen mit dem Moleküläußeren induziert wird: f) R. Nonokawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1278–1283. Übersichtsartikel: Lit. [6].
 [8] Einige synthetische Foldamere, bei denen die Population einer helikalen Konformation durch Wechselwirkung mit kleinen anorganischen Kationen im Innenraum hervorgerufen wird: a) R. B. Prince, T. Okada, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 245–249; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 233–236; b) F. Zhang, S. Bai, G. P. A. Yap, V. Tarwade, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10590–10599; mit kleinen anorganischen Anionen: c) K.-J. Chang, B.-N. Kang, M.-H. Lee, K.-S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12214–12215; d) V. Berl, M. J. Krische, I. Huc, J.-M. Lehn, M. Schmutz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1938–1946. Durch das Fehlen einer chiralen Information werden in diesen Beispielen jedoch nur racemische Gemische von Helices, die kein CD-Signal zeigen, erhalten.
 [9] In einigen besonderen Fällen wird nach Entfernen des chiralen Stimulus von einem „Erinnerungseffekt“ berichtet: a) E. Yashima, M. Katshiro, Y. Okamoto, *Nature* **1999**, *399*, 449–451; b) M. Ishikawa, K. Maeda, Y. Mitsutsuji, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 732–733; c) K. Maeda, M. Ishikawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15161–15166.
 [10] Als „Helix-Inversion“ wird eine saubere Inversion beschrieben, bei der eine invertierte helikale Konformation gebildet und nur der Drehsinn der Helix umgekehrt wird, jedoch die relative Orientierung der Wiederholungseinheiten des Rückgrats zu einander beibehalten bleibt.
 [11] Beispiele von Helixinversion durch Wechselwirkung des entgegengesetzten Enantiomers mit dem Foldamer: Lit. [7a]. Beispiele von Helixinversion durch Wechselwirkung des entgegengesetzten Enantiomers mit helikalen Polymeren: Lit. [7f]. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel: G. A. Hembury, V. V. Borovkov, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1–73.
 [12] Eine Erörterung zum Ursprung der Homochiralität in der Natur: P. L. Luisi, *The Emergence of Life: From Chemical Origin to Synthetic Biology*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**, S. 52.
 [13] Übersichtsartikel: a) M. Reggelin in *Organic Synthesis Highlights IV* (Hrsg.: H.-G. Schmalz), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 328–336; b) E. Yashima, K. Maeda in Lit. [3], S. 331–366.
 [14] Originalarbeiten: a) G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765–766; b) J.-L. Schmitt, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1598–1624, zit. Lit. Übersichtsartikel: c) I. Huc, L. Cuccia in Lit. [3], S. 3–34; d) M. A. Balbo Block, C. Kaiser, A. Khan, S. Hecht, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 89–150.

- [15] Originalarbeiten: a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064. Ein ausgewählter Übersichtsartikel: c) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseven, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *51*–68. Thermisch induzierte (unkatalysierte) [4+2]-Cycloadditionen von 1,3-Dipolen mit beispielsweise Acetylendipolarophilen wurden erstmals von Huisgen untersucht: d) R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, S. 1–176.
- [16] a) R. M. Meudtner, M. Ostermeier, R. Goddard, C. Limberg, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9834–9840; b) R. M. Meudtner, S. Hecht, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 347–351.
- [17] Übersichtsartikel: Y. Zhao, J. S. Moore in Lit. [3], S. 75–108.
- [18] Normalerweise ist die Verwendung von *meta*-verknüpften Phenyleneinheiten in Foldameren mit einer hexagonalen (sechsfachen) Symmetrie verbunden: a) K. Matsuda, M. T. Stone, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11836–11837. Eine Aufstellung von amphiphilen Systemen von Oligo(*m*-phenylenethinylenen): b) C. R. Ray, J. S. Moore, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 91–149.
- [19] Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen.
- [20] Die Bezeichnung von **9** als Nonamer und **10** als Heptadekamer basiert auf der Gesamtzahl an (Het)aryl- und Triazolringen.
- [21] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853–2855.
- [22] a) N. Berova, K. Nakanishi in *Circular Dichroism. Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. B. Woody), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 337–376; b) D. A. Lightner, J. E. Gurst, *Organic Conformational Analysis and Stereochimistry from Circular Dichroism Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 423–454.
- [23] Verwandte amphiphile Oligo(*m*-phenylenethinylen) gehen bei hohen Wasserkonzentrationen eine Selbstorganisation zu gestapelten helikalen Säulen ein, wie die starke Temperaturabhängigkeit des CD-Signals bedingt durch den sich ändernden inter- und intramolekularen Chiralitätstransfer beweist: L. Brunsved, E. W. Meijer, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7978–7984.
- [24] Ein Überblick über molekulare Erkennung mit Foldameren: a) J. Becerril, J. M. Rodriguez, I. Saraogi, A. D. Hamilton in Lit. [3], S. 195–228. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel über organische Anionrezeptoren: b) P. A. Gale, S. E. García-Garrido, J. Garric, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 151–190.
- [25] Unter den gegebenen Bedingungen der Konzentration, Lösungsmittelzusammensetzung etc. kann Aggregation als alternativer Mechanismus der *intermolekular* vermittelten Helixinversion ausgeschlossen werden, wie mithilfe von Verdünnungsreihen (linearer Zusammenhang) und temperaturunabhängigen CD-Spektren sowie durch Abwesenheit von Aggregaten in der dynamischen Lichtstreuung nachgewiesen wurde.
- [26] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Einreichen dieses Manuskriptes wurden *meta*-Phenyl-Triazol-basierte makrocyclische Octamere und lineare Nonamere, die jeweils Chloridionen in organischen Lösungsmitteln binden, beschrieben: Y. Li, A. H. Flood, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2689–2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2649–2652; H. Juwarker, J. M. Lenhardt, D. M. Pham, S. L. Craig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3800–3803; *Angew. Chem. Int. Ed. Ed.* **2008**, *47*, 3740–3743.