

# Metall-organische Gerüste: der Einbau von Schwermetallen in synthetische Ionenkanäle und Poren\*\*

Naomi Sakai und Stefan Matile\*

Amphiphile · Ionenkanäle · Metall-organische Nanostrukturen · Porenbildung · Supramolekulare Chemie

**B**iologische Ionenkanäle bestehen aus transmembranären Bündeln von  $\alpha$ -Helices, und die größeren Poren, durch die auch hydrophile Moleküle (und nicht nur anorganische Ionen) transportiert werden können, im Allgemeinen aus  $\beta$ -Fässern. In der Literatur findet man Berichte über Naturstoffe, die Ionenkanäle oder Poren bilden können, aber nicht durch ribosomale Peptidsynthese hergestellt werden (Macrolid-Antibiotika wie Amphotericin B oder Nystatin, bakterielle Polyhydroxybutyrate, Lantibiotika wie Gramicidin A usw.).<sup>[1]</sup> Seit mehr als zwei Jahrzehnten wird nach Systemen gesucht, die wie biologische Ionenkanäle und Poren funktionieren.<sup>[1,2]</sup> Forschungsziele sind dabei weder die Biosynthese noch die chemische Modifizierung oder Reproduktion vorhandener biologischer Strukturen – vielmehr wird gemäß der Aussage von Feynman, nach der wir nur verstehen, was wir erschaffen können,<sup>[1]</sup> die Totalsynthese von Ionenkanälen und Poren angestrebt. Dabei sollen Gerüste hergestellt werden, die nicht in der Natur auftreten. Dank der wichtigen Arbeiten einer Reihe von Forschungsgruppen ist inzwischen eine große Zahl funktionaler supramolekularer Architekturen bekannt, die mehr oder weniger als Ionenkanäle wirken.<sup>[1,2]</sup>

Der klassische Ansatz zur Synthese von Ionenkanälen geht von funktionalen Makrocyclen wie Cyclodextrinen, Kronenethern, Calixarenen und inzwischen auch Cucurbiturilen aus.<sup>[1,2]</sup> Lineare Oligomere sind in zahlreichen Variationen als Gerüste eingesetzt worden, die sich zu uni- oder supramolekularen Ionenkanälen und Poren falten oder selbstorganisieren.<sup>[1,2]</sup> Beispiele reichen von einfachen Alkyl- und Alkoxyketten zu Polyaminen, Oligo-THF-Derivaten,  $\beta$ -Peptiden, Peptoiden und Oligosteroiden. Die Einführung starrer stabförmiger Moleküle wie Oligophenyle, Oligo-

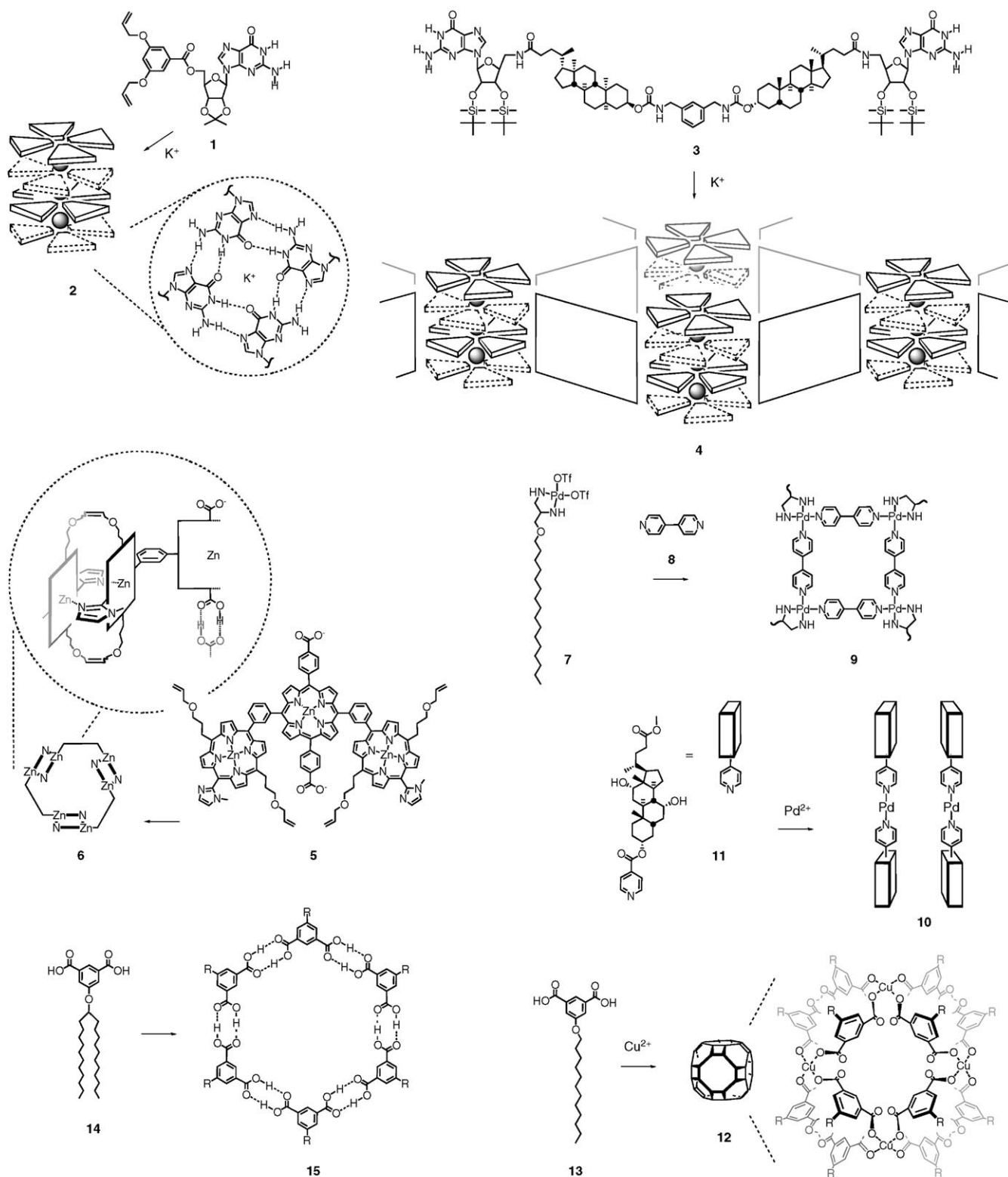
naphthalindiimide oder Oligoperylendiimide als Transmembrangerüste lieferte gute Ergebnisse<sup>[3]</sup> und eröffnete den Zugang zu künstlichen Poren aus  $\beta$ -Fässern. Diese wurden in komplexen Matrices als Multianalyt-Sensoren,<sup>[4]</sup> zum Aufbau von  $\pi$ -Stapel-Architekturen mit Photosynthese- und Ionenkanalaktivität<sup>[5]</sup> sowie zum selektiven Transport von Protonen, Kaliumkationen oder Chloridanionen entlang transmembranärer, durch Wasserstoffbrücken verknüpfter Ketten sowie „Kationen- $\pi$ - und Anionen- $\pi$ -Gleitschienen“ eingesetzt.<sup>[3]</sup> Schon seit längerem werden Polymere erfolgreich zum Aufbau von zwar strukturell nicht genau definierten, aber kosteneffizienten Ionenkanälen und Poren eingesetzt. Diese „plastischen“ Poren sind von besonderem Interesse, wenn man Multivalenzeffekte nutzen möchte.<sup>[6]</sup>

Das gezielte Design synthetischer Ionenkanäle und Poren ist schwierig. Problematisch ist nicht nur die Einstellung von günstigen Wechselwirkungen innerhalb der funktionalen Strukturen, sondern auch von solchen mit der umgebenden Membran sowie dem Wasser, den Ionen und den Molekülen, die den Kanal passieren. Häufig wird angenommen, dass die aktiven Nanostrukturen „irgendwie“ entstehen, wenn faciale oder zylindrische Amphiphile optimal in einer wenigstens zweiphasigen Umgebung positioniert werden. Bei Versuchen, Erkennungsmodule für eine exaktere Organisation bei der Porenbildung einzuführen, setzte man hauptsächlich auf Wasserstoffbrücken, Ladungsabstoßung und Ionenpaarbildung. Die Vorteile von  $\pi$ -Stapelarchitekturen wurden in den letzten drei Jahren systematisch erforscht,<sup>[7]</sup> die Koordinationschemie fand dagegen nur selten Anwendung für die Synthese von Ionenkanälen und Poren. Mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gelang der ligandengesteuerte Aufbau von Kationen- $\pi$ -Gleitschienen.<sup>[8]</sup> Wie bei den  $\alpha$ -Fässern, die die Biosynthese von Terpenoiden steuern,<sup>[9]</sup> stabilisiert die Koordination von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen an Carboxylatcluster auf der Innenoberfläche die synthetischen Poren, moduliert ihre Ionenselektivität und ermöglicht ihre Verwendung als Sensoren.<sup>[4,10]</sup> Binnen eines Jahres erschienen gleich vier bahnbrechende Berichte über den Einsatz der Koordinationschemie zur Synthese von Ionenkanälen und Poren.

Das erste funktionale System ist das Ergebnis aktueller Untersuchungen zu  $\pi$ -Stapelarchitekturen.<sup>[7]</sup> In Gegenwart von Kaliumkationen lagern sich Guaninmoleküle zu G-

[\*] Dr. N. Sakai, Prof. S. Matile  
Institut für Organische Chemie, Universität Genf (Schweiz)  
Fax: (+41) 22-379-3215  
E-Mail: stefan.matile@chiorg.unige.ch  
Homepage: <http://www.unige.ch/sciences/chiorg/matile/>

[\*\*] Wir danken Simon J. Webb (Manchester), Thomas M. Fyles (Victoria), Makoto Fujita (Tokio) und J. Fraser Stoddart (Northwestern University) für Kommentare sowie der Universität Genf und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.



**Scheme 1.** Metall-organische Gerüste, die Ionenkanäle und Poren bilden. Die G-Quartett- $\pi$ -Stapel-Einheit **4**, die cyclischen Oligozinkporphyrine **6**, die metall-organische „Fassdaube“ **10** und die metall-organischen Polyeder **12** bilden vermutlich Ionenkanäle oder Poren, die Koordinationsquadrate **9** und die metallfreien Rosetten **15** dagegen wohl nicht.

Quartetts zusammen (Schema 1).<sup>[11]</sup> Die  $\pi$ -Stapelung dieser planaren, supramolekularen Makrocyclen liefert zylindrische Aggregate, bei denen sich die Kaliumkationen zwischen zwei

Quartetts befinden. Die gebildeten ionophoren  $\pi$ -Stapel sehen wie perfekte Ionenkanäle aus, obwohl biologische G-Quartetts auf der Chemie der DNA beruhen und nichts mit

Biomembranen zu tun haben. Aus biologischer Sicht widerspricht dieses innovative Konzept der G-Quartett-Ionenkanäle damit der Intuition. Die ersten G-Quartett-Ionenkanäle wurden von Davis et al. durch Zusammenlagerung hydrophober Guaninmoleküle **1** mit Kaliumionen als Templaten mithilfe einer Ringschlussmetathese nach Grubbs zur Stabilisierung der G-Quartett- $\pi$ -Stapel **2** erhalten.<sup>[12]</sup> Die spätere Einführung des Nucleosid-Sterol-Konjugats **3** zur Bildung großer Poren ist mehr als nur eine einfache Variation.<sup>[13]</sup> In diesem System werden die G-Quartett- $\pi$ -Stapel nicht als enge Ionenkanäle, sondern als metall-organische Transmembran-gerüste angesehen. Ihre Verknüpfung mit starren Lithocholatabstandhaltern könnte zu porösen metall-organischen Gerüsten (Metal-Organic Frameworks, MOFs) **4** in Membranen aus Lipid-Doppelschichten führen.<sup>[14]</sup> Das Vorliegen der aktiven Überstruktur **4** wird unter anderem durch Circular dichroismusspektren gestützt, in denen das charakteristische Signal von  $\pi$ -Stapeln aus G-Quartetts auftritt. Niedrige Einkanal-Leitfähigkeitswerte ( $< 0.1$  nS) planarer Doppelschichten könnten von Strömen herrühren, die durch die G-Quartetts fließen. Das häufige Auftreten Kationen-selektiver ( $P_K/P_{Cl} = 6.4$ ;  $P$  = Permeabilität) Poren mit sehr hohen Leitfähigkeitswerten (1–5 und  $> 20$  nS) deutet auf die Bildung von Riesen-Metallo-poren zwischen den Transmembran- $\pi$ -Stapeln hin.

Der zweite Zugang zu metall-organischen synthetischen Ionenkanälen und Poren ist das Resultat der Arbeiten von Kobuke et al.<sup>[15]</sup> Die Selbstorganisation von Oligoporphyrinen wie **5** zu zylindrischen Supramolekülen wie **6** ist detailliert untersucht worden, um zu Lichtsammelsystemen für die künstliche Photosynthese zu gelangen. Das ausgefeilte Design beruht auf koordinativen Wechselwirkungen: Drei Zinkporphyrinmoleküle sind über *meta*-substituierte Arenringe miteinander verknüpft. Die zweifache Koordination der terminalen Methylimidazolringe an die benachbarten Zinkporphyrinringe verknüpft die Monomere in stark gerichteter Weise zu einem zylindrischen Trimer. Dieser supramolekulare Makrocyclus wurde anschließend mit einer Ringschlussmetathese in den unimolekularen Makrocyclus **6** überführt. Die Carboxylatreste an der zentralen Zinkporphyrineinheit sind essenziell, denn durch sie werden die Enden der Metallo-pore an der Membranoberfläche hydrophil, außerdem könnten sie die Dimerisierung in den Doppelschichten erleichtern. Die gebildeten Metallo-poren weisen den erwarteten stabilen Ionenstrom, bemerkenswerte Homogenität, hohe Leitfähigkeit ( $\leq 2$  nS), ohmsches Verhalten und das für eine mäßige Kationenselektivität erwartete, negative Umkehrpotential auf ( $V_r = -28$  mV). Ferner sind sie durchlässig für Kationen mit einer Größe bis zu der von Tetrabutylammonium-Ionen und können reversibel durch PAMAM-Dendri-mere (PAMAM = Polyamidoamin) der vierten Generation (Durchmesser: 2.7 nm) verschlossen werden.

Ein revolutionärer Vorschlag zum Einsatz der Koordinationschemie zur Synthese von Ionenkanälen und Poren stammt von Fyles und Tong:<sup>[16]</sup> Es wurde erwartet, dass das Palladium-Amphiphil **7** sich an Membran-Doppelschichten bindet, wobei sich die Alkylkette zum Lipidende einer Schicht ausrichtet und sich der Pd-Diamin-Komplex an der Membran/Wasser-Grenzfläche befindet. Die Zugabe von

Bipyridin (**8**) sollte dann formstabile Koordinationsquadrate **9** liefern. Dieses klassische „Fujita-Stang“-Motiv poröser metall-organischer Systeme<sup>[14]</sup> könnte dann als Selektivitätsfilter für Ionenkanäle dienen. Beim Mischen von **7** und **8** bilden sich mehrere Produkte, die kanalartiges Verhalten in den planaren Doppelschichten zeigen. Ein Produkt scheint einige der Charakteristika aufzuweisen, die für **9** erwartet werden: kurze Lebensdauer, seltenes Auftreten (wegen der Struktur, Labilität und Komplexität des Supramoleküls) und ein gemäß einer Hille-Analyse (die die Radien mit abnehmender Größe immer stärker unterschätzt) etwas zu geringer Radius. Auch **7** alleine bildet große und stabile Ionenkanäle, deren supramolekularer Aufbau aber nicht bekannt ist.

Der Palladium-gesteuerte Ionenkanal **10** ist der erste Ansatz zu „intelligenten“ Kanälen mit funktionalen metall-organischen Gerüsten.<sup>[17]</sup> Facial amphiphile Cholate wie **11** organisieren sich zu Bündeln, die sich über eine Schicht einer Lipid-Doppelschicht erstrecken. Der hydrophile innere Teil der Cholate vermittelt den Transport von Ionen.<sup>[1,2,17]</sup> Beim Kanal **10** koordinieren Cholatbündel in den beiden Schichten aneinander. Dabei gelangt der Pyridinring am Cholat vermutlich in die Mitte der Doppelschicht. Bei der Zugabe von  $Pd^{2+}$ -Ionen koordinieren diese an die Pyridinringe aus beiden Schichten der Doppelschicht und bilden einen aktiven Kanal. Werden die  $Pd^{2+}$ -Ionen mit Hexathia-[18]Krone-6 abgespalten, schließt sich der Metallokanal. Die Übertragbarkeit dieses Ansatzes auf Palladium-gesteuerte Kanäle wurde mit eleganten Ionentransportexperimenten in Vesikeln nachgewiesen, die eine interne Fluoreszenzsonde enthalten. Eine solche Charakterisierung mit leicht zugänglichen fluorogenen Vesikeln ist ein geeignetes und manchmal überlegenes Verfahren zur Untersuchung multifunktionaler Transportsysteme wie **10**. Die komplementären Einkanalströme wurden zuvor für Bündel monomerer, dimerer und tetramerer Cholatana-loga gemessen.<sup>[1,17]</sup> Der Einsatz metall-organischer Gerüste zur reversiblen Ligandensteuerung ist besonders bedeutsam, weil das Design synthetischer, Liganden-gesteuerter Ionenkanäle und Poren sich bisher als sehr schwierig erwiesen hat.<sup>[1,5,7]</sup>

Beim metall-organischen Polyeder (MOP) **12**, einem MOP-18-Derivat, werden koordinative Wechselwirkungen noch stärker zur Synthese von Ionenkanälen und Poren genutzt.<sup>[18]</sup> Die Arbeitsgruppe Yaghi berichtete als erste über die glatt und unter milden Bedingungen verlaufende Synthese dieses stabilen, dreidimensionalen metall-organischen Käfigs aus dem Isophthalat-Amphiphil **13** und  $Cu(OAc)_2$ .<sup>[14]</sup> **12** ist ein neutraler Kuboktaeder mit hydrophober Außenseite und einem Durchmesser von bis zu ca. 50 Å. Der außergewöhnlich stabile hydrophile Innenraum weist einen Durchmesser von 13.8 Å auf und ist von allen Seiten zugänglich, vor allem durch die sechs großen, annähernd quadratischen Öffnungen mit einem Durchmesser von 6.6 Å.

Membranen aus Lipid-Doppelschichten, die **12** enthalten, weisen eine niedrige, ohmsche, beständige und überraschend homogene Einkanal-Leitfähigkeit auf. Die Höhe der Leitfähigkeit (36 pS) und die Ionenselektivität ( $U_r = -31$  mV,  $U_r$  = Umkehrpotential;  $P_K/P_{Cl} = 5.5$ ) sind in Einklang mit einem Kationenfluss durch die Kanäle von **12**. Es traten eine ungewöhnliche, wenngleich schwach ausgeprägte Eisenmann-XI-

Selektivitätsreihe ( $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ ) und eine Blockade durch das passierende Kation ( $\text{IC}_{50} = 220 \text{ mM}$  bei Kalium) auf, was auf eine relativ starke Bindung der Kationen an den MOP-Kanal während des Durchtritts hindeutet. Ergänzende Befunde von Ionentransportexperimenten in fluorigen Vesikeln stehen in Einklang mit diesen Befunden.

Die zum Innenraum weisenden Arenringe der großen Kanäle von **12** erinnern schwach an synthetische Ionenkanäle aus amphiphilen Calixarenen.<sup>[19]</sup> In der Tat ähneln sie sich in einigen Eigenschaften sehr, und Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen tragen vermutlich in beiden Fällen zur Ionenselektivität bei. Der größere Durchmesser von **12** schlägt sich wohl in der Passage größerer Kationen wie Rubidium nieder. Die engen Ionenkanäle, die von Isophthalat-MOP **12** gebildet werden, unterscheiden sich von den noch schmalen Kanälen, die zuvor in Abwesenheit von Metallen aus den Isophthalat-Amphiphilen **14** erhalten worden waren.<sup>[20]</sup> **14** ist aus einer Gruppe von 17 Isophthalatanaloga die einzige aktive Verbindung. Werden nur zwei Methylengruppen aus der Alkylkette entfernt oder zu ihr hinzugefügt, wird die Ionenkanalaktivität aufgehoben. Die Kanäle weisen ohmsches Verhalten und sehr niedrige Leitfähigkeiten (15.4 pS) auf und sind sehr stabil sowie Kationen-selektiv ( $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ). Der niedrige Leitfähigkeitswert ist unvereinbar mit dem Vorliegen der supramolekularen Rosette **15** als aktiver Überstruktur.

Der Aufbau von Ionenkanälen und Poren aus metall-organischen Gerüsten könnte den Zugang zu ultrastabilen „Nanoräumen“ eröffnen.<sup>[14]</sup> Rasche Fortschritte besonders bei Wasserstoffschwämmen aus porösen MOFs deuten auf ein enormes Potenzial auf diesem Gebiet hin.<sup>[14]</sup> Das einzige bisher etablierte Verfahren, systematisch abgegrenzte Räume in Poren zu stabilisieren, nutzt innere Ladungsabstoßungen zwischen Resten auf den Innenoberflächen der Poren.<sup>[21]</sup>

Bei MOP-Polyedern ist es schwierig, günstige Wechselwirkungen mit Ionen und Molekülen einzustellen, die sich durch die Poren bewegen. Diese Eigenschaften sind aber erwünscht, weil so „intelligente“, stimulierbare Systeme zugänglich werden, die zur molekularen Erkennung und Umsetzung in der Lage sind. Dies ermöglicht Anwendungen als Sensoren<sup>[22]</sup> oder in der Katalyse.<sup>[23]</sup> Es dürfte schwierig sein, die Topologien löchriger Kugeln und planarer Doppelschichten aneinander anzupassen, weshalb die herkömmliche Röhrenform wohl zu bevorzugen ist.<sup>[1,2]</sup> Eine weitere Kontraktion oder gar vollständige Eliminierung organischer Baugruppen, wie in porösen, kugelförmigen Polyoxometallaten,<sup>[24]</sup> würde vermutlich die Chancen für die Weiterentwicklung hin zu multifunktionalen Systemen verringern. Zudem ermöglichen eine zunehmende Größe und Komplexität der organischen Komponente, wie im Palladium-gesteuerten Kanal **10**, metall-organische Architekturen variabler Form und eine immer stärkere Reaktion auf chemische und physikalische Reize.<sup>[17]</sup> Beispielsweise ist mit erweiterten metall-organischen Gerüsten bereits jetzt die Untersuchung von Wassermolekülen in Hohlräumen möglich.<sup>[25]</sup> Ferner wurden zylindrische metall-organische Architekturen entwickelt, die zur molekularen Erkennung in der Lage sind.<sup>[26]</sup>

Insgesamt ist nach der Einführung der MOP-Ionenkanäle klar, dass metall-organische Gerüste aussichtsreiche Aus-

gangsstoffe für synthetische Ionenkanäle und Poren sind. Vorhersagen sind in diesem frühen Stadium zwar schwierig, es scheint nun aber einen allgemeingültigen Ansatz zur Lösung eines Kernproblems auf diesem Gebiet – des präparativen Zugangs zu ultrastabilen Nanoräumen – zu geben. Entscheidend wird am Ende aber sein, wozu die synthetischen Ionenkanäle und Poren eingesetzt werden können. Es ist noch offen, wie diese ultrastabilen metall-organischen Räume funktionalisiert werden müssen, um „intelligente“, stimulierbare Systeme zu erhalten, die Membran- und Oberflächenpotentiale, pH-Wert, Membranzusammensetzung, Membranfluidität oder Stress messen, Ionen selektieren und Moleküle erkennen und letztlich umsetzen können. Neue Ergebnisse mehrerer Arbeitsgruppen und rasche Fortschritte auf verwandten Gebieten wie porösen MOF-Gerüsten und Koordinationsnanoröhren lassen hier einiges erwarten.

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2008

- [1] a) S. Matile, A. Som, N. Sordé, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6405–6435; b) A. L. Sisson, M. R. Shah, S. Bhosale, S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1269–1286.
- [2] a) I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Yokota, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4601–4604; b) J.-H. Fuhrhop, U. Liman, V. Koesling, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6840–6845; c) P. Scrimin, P. Tecilla, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 730–735; d) G. W. Gokel, A. Mukhopadhyay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 274–286; e) U. Koert, L. Al-Momani, J. R. Pfeifer, *Synthesis* **2004**, 1129–1146; f) R. S. Hector, M. S. Gin, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 129–134; g) P. A. Gale, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 465–475; h) A. P. Davis, D. N. Sheppard, B. D. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 348–357; i) P. L. Boudreault, N. Voyer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1459–1465.
- [3] a) N. Sakai, J. Mareda, S. Matile, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 79–87; b) V. Gorteau, G. Bollot, J. Mareda, A. Perez-Velasco, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14788–14789; c) A. Perez-Velasco, V. Gorteau, S. Matile, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 935–937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 921–923.
- [4] a) G. Das, P. Talukdar, S. Matile, *Science* **2002**, *298*, 1600–1602; b) S. Litvinchuk, H. Tanaka, T. Miyatake, D. Pasini, T. Tanaka, G. Bollot, J. Mareda, S. Matile, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 576–580.
- [5] S. Bhosale, A. L. Sisson, P. Talukdar, A. Fürstenberg, N. Banerji, E. Vauthey, G. Bollot, J. Mareda, C. Röger, F. Würthner, N. Sakai, S. Matile, *Science* **2006**, *313*, 84–86.
- [6] W. H. Binder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3136–3139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3092–3095.
- [7] S. Bhosale, A. L. Sisson, N. Sakai, S. Matile, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3031–3039.
- [8] M. M. Tedesco, B. Ghebremariam, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 523–526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 540–543.
- [9] L. C. Tarshis, P. J. Proteau, B. A. Kellogg, J. C. Sacchettini, C. D. Poulter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 15018–15023.
- [10] N. Sakai, N. Sordé, G. Das, P. Perrotet, D. Gerard, S. Matile, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1226–1231.
- [11] J. T. Davis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 684–716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 668–698.
- [12] M. S. Kaucher, W. A. Harrell, Jr., J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 38–39.
- [13] L. Ma, M. Melegari, M. Colombini, J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2938–2939.
- [14] a) D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214–5225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136–5147; b) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C.



- Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939–943; c) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 369–380; d) S. T. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 972–983.
- [15] A. Satake, M. Yamamura, M. Oda, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6314–6315.
- [16] T. M. Fyles, C. Tong, *New J. Chem.* **2007**, 31, 655–661.
- [17] C. P. Wilson, S. J. Webb, *Chem. Commun.* **2008**, 4007–4009.
- [18] M. Jung, H. Kim, K. Baek, K. Kim, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5839–5841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5755–5757.
- [19] Y. Tanaka, Y. Kobuke, M. Sokabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 717–719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 693–694.
- [20] T. M. Fyles, R. Knoy, K. Müllen, M. Sieffert, *Langmuir* **2001**, 17, 6669–6674.
- [21] a) B. Baumeister, A. Som, G. Das, N. Sakai, F. Vilbois, D. Gerard, S. P. Shahi, S. Matile, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2740–2753; b) V. Gorteau, G. Bollot, J. Mareda, D. Pasini, D.-H. Tran, A. N. Lazar, A. W. Coleman, N. Sakai, S. Matile, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 5171–5180.
- [22] S. Matile, H. Tanaka, S. Litvinchuk, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 277, 219–250.
- [23] a) N. Sakai, N. Sordé, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7776–7777; b) B. Baumeister, N. Sakai, S. Matile, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4229–4232.
- [24] A. Müller, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Merca, H. Bögge, M. Schmidtman, G. Heinze-Brückner, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4566–4570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4466–4470.
- [25] M. L. Wei, C. He, W. J. Hua, C. Y. Duan, S. H. Li, Q. J. Meng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13318–13319.
- [26] a) T. Yamaguchi, S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 468–476; b) T. Yamaguchi, S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10818–10819.





**Erlebnis Wissenschaft**  
... für alle, die mehr wissen wollen



Heinrich Zankl  
**Irrwitziges aus der Wissenschaft**  
Von Leuchtkaninchen bis Dunkelbirnen



Christian Synwoldt  
**Mehr als Sonne, Wind und Wasser**  
Energie für eine neue Ära



Roland Glaser  
**Heilende Magnete – strahlende Handys**  
Bioelektromagnetismus: Fakten und Legenden

Zankl, H.  
**Irrwitziges aus der Wissenschaft**  
Von Leuchtkaninchen bis Dunkelbirnen  
2008. 270 S. m. 30 Abb. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-32114-8

Augenzwinkernd erläutert Heinrich Zankl die bevorzugten Löwenfang-Methoden der Mathematiker, die unbestreitbaren Vorzüge des »Null-Hirn«-Managements und die faszinierenden Rituale des Volks der Nacirema. Neugierig auf mehr? Dann treten Sie ein ins Kuriositätenkabinett!

Synwoldt, C.  
**Mehr als Sonne, Wind und Wasser**  
Energie für eine neue Ära  
2008. 232 S. m. 79 Abb. u. 18 Tab. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-40829-0

Kann Erdöl auf Dauer der Schmierstoff der Welt- und Energiewirtschaft sein? Was passiert, wenn die Vorräte zur Neige gehen? Christian Synwoldt zeigt: die Energiewende ist heute schon möglich, die Schlüsseltechnologien stehen bereit. Der Autor präsentiert keine utopischen Visionen, sondern sofort umsetzbare Lösungen.

Glaser, R.  
**Heilende Magnete – strahlende Handys**  
Bioelektromagnetismus: Fakten und Legenden  
2008. 360 S. m. 10 Abb. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-40753-8

Hat Wasser ein Gedächtnis? Schaden Handys der Gesundheit? Roland Glaser, Biophysiker und langjähriger Forscher auf dem Gebiet des Bio-magnetismus, gibt Antworten und schlägt eine Schneise durch das Dickicht von Fakten und Legenden.



**WILEY-VCH**  
WILEY-VCH · Postfach 101161 · D-69451 Weinheim  
Fax: +49 (0) 6201-60 6184 · service@wiley-vch.de  
[www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft](http://www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft)

\*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland