

Eine Brücke über die Lücke: Verknüpfung ineinander greifender chiraler Moleküle**

Isabelle M. Dixon und Gwénaél Rapenne*

Catenane · Reversible Schalter · Salzbrücken ·
Supramolekulare Chemie · Topologie

In memoriam Christiane O. Dietrich-Buchecker

Die $[n]$ Catenane sind Ketten von n verflochtenen Ringen, die untereinander nur topologisch verknüpft sind, also keine kovalenten oder koordinativen Bindungen miteinander eingehen. Der Archetyp dieser Molekülklasse ist das $[2]$ Catenan, bei dem zwei Ringe mechanisch voneinander abhängen, ohne dass irgendeine Bindung vorhanden wäre. Diese faszinierenden topologischen Objekte können für Nanomaschinen und Nanowerkzeuge verwendet werden, denn äußere Reize wie Licht, Elektronen oder eine Metallkoordination können die relative Bewegung der beiden Ringe^[2] steuern; die Vorwärts- und Rückwärtsbewegungen lassen sich NMR- und fluoreszenzspektroskopisch, elektrochemisch oder durch Leitfähigkeitsmessungen beobachten. Bei chiralen Catenanen kann auch die Circular dichroismus (CD)-Spektroskopie angewendet werden.

Die Geschichte der Catenansynthese wurde geprägt von bahnbrechenden Arbeiten der Forschungsgruppen um Sauvage und Stoddart, in denen ein präparativer Zugang zu Catenanen durch Verwendung von Metalltemplaten oder Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eröffnet wurde (Abbildung 1).^[1] In einer jüngeren Arbeit bauten die Gruppen um Leigh und Vögtle Catenane um mehrfache Wasserstoffbrücken herum auf.^[3] Bei der effizienten Verwendung solcher Template in Kombination mit elektrostatischen Wechselwirkungen wurde jetzt ein neuer Meilenstein in Form des optisch aktiven Catenans^[4] von Furusho und Mitarbeitern erreicht. Als zentrales Motiv für den Zusammenbau des $[2]$ Catenans diente dabei zum ersten Mal eine Salzbrücke. Die Forscher hatten diese Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke bereits vorher als Erkennungsmotiv zum Aufbau helicaler doppelsträngiger Polymere genutzt.^[5] Die hohe Effizienz der Salzbrücke beruht auf ihrer hohen Assoziationskonstanten selbst in po-

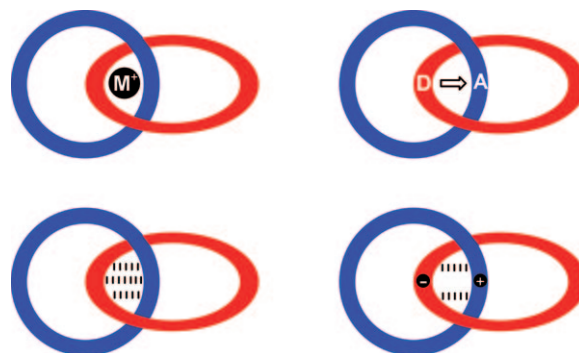


Abbildung 1. Die vier Template für die Synthese von $[2]$ Catenanen: Metallionenkoordination, Donor(D)-Akzeptor(A)-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken, Salzbrücken.

laren Lösungsmitteln, und die doppelte Wasserstoffbrücke verleiht der Vorstufe eine definierte Geometrie. Zusätzlich kann die Brücke durch pH-Änderung des Mediums geöffnet oder geschlossen werden.

Das gewünschte Catenan wurde in 68% Ausbeute durch Ringschlussmetathese (RCM) hergestellt, die von Sauvage et al. im Bereich molekularer Topologien populär gemacht worden war,^[6] indem für die doppelte Makrocyclisierung der Grubbs-Katalysator der ersten Generation eingesetzt worden war. Zwar war es nicht möglich, das Catenan direkt durch Röntgenbeugung zu charakterisieren, aber geschickte Derivatisierungen ermöglichen eindeutige Rückschlüsse auf die Catenanstruktur. Die Cyclisierung des Präcatenans durch RCM kann im Übrigen nicht nur zum gewünschten Catenan führen, sondern auch zu den beiden isolierten Ringen oder einem großen $[1+1]$ -Makrocyclus (Abbildung 2). Die Möglichkeit einer 1:1-Mischung aus beiden getrennten Ringen schlossen die Autoren durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Catenans und der äquimolaren Mischung der beiden einzeln synthetisierten, getrennten Ringe aus. Um ebenfalls auszuschließen, dass sich der große Makrocyclus gebildet hatte, untersuchten die Forscher die Abbauprodukte nach einer Umesterung. Eine genaue Betrachtung des ESI-Massenspektrums brachte dann den Nachweis, dass die experimentell erzeugten Abbauprodukte nur aus der Catenanstruktur in Abbildung 2 stammen konnten. Demnach fungierte die Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke effizient als Templat für das Präcatenan und blieb auch während der RCM-Cyclisierung bestehen.

[*] Dr. G. Rapenne
CNRS; NanoSciences Group, CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales)
BP 94347, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse (Frankreich)
Fax: (+33) 562-25-79-99
E-Mail: rapenne@cemes.fr
Homepage: http://www.cemes.fr/r1_labo/rapenne.htm

Dr. I. M. Dixon
LCPQ; IRSAMC; UMR 5626, CNRS et Université de Toulouse
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse (Frankreich)

[**] Wir danken dem CNRS, der Université Paul Sabatier de Toulouse und dem ANR P3N (AUTOMOL Projekt Nr. ANR 09-NANO-040) für finanzielle Unterstützung.

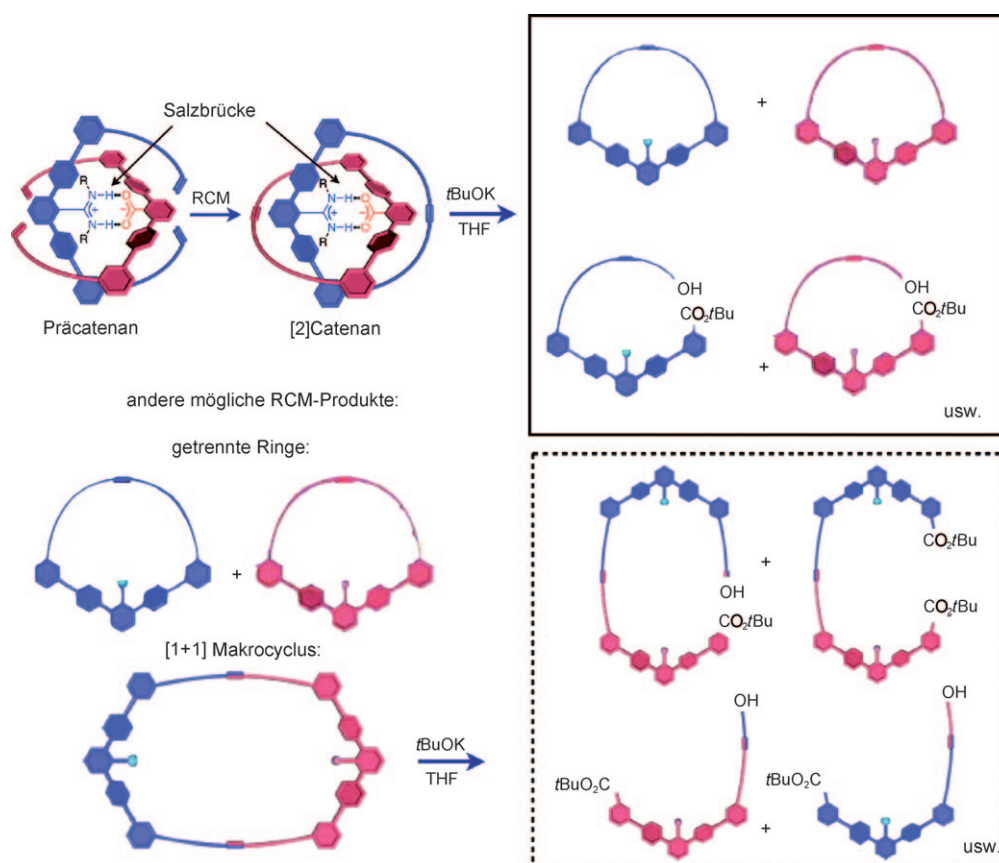


Abbildung 2. Links: Synthese des [2]Catenans und weiterer möglicher Produkte der RCM; rechts: Abbau des [2]Catenans und des [1+1]-Makrocyclus durch Umesterung mit $t\text{BuOK}$ (Wiedergabe aus Lit. [4]).

Nun, da die Struktur des Catenans bewiesen war, untersuchten die Autoren die Möglichkeit, die ineinander verflochtenen Ringe zu „ver- und entriegeln“. Durch Reaktion mit Trifluoressigsäure (TFA) wird die Brücke geöffnet, und die beiden Ringe können frei relativ zueinander rotieren. Wird anschließend $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ zugefügt, bildet sich wiederum die Salzbrücke, sodass die beiden Ringe von neuem verriegelt werden. Eine zusätzliche Stabilität verleiht hierbei die Catenanstruktur selbst, denn es kann keine vollständige Dissoziation stattfinden – wegen der Topologie des Moleküls bleiben die beiden Ringe immer dicht beieinander. Zudem garantiert die mechanische Verknüpfung dem System Reversibilität; das Schalten zwischen Ent- und Verriegelung ließ sich durch die Autoren wiederholen.

Das von Furusho et al. hergestellte [2]Catenan ist chiral, jedoch nicht topologisch chiral,^[7] denn die Chiralität resultiert hier nicht aus der relativen Orientierung der Ringe, sondern aus den asymmetrischen Kohlenstoffatomen des Amidiniumfragments im Rückgrat. Dennoch war es bei diesem mechanisch verriegelbaren chiralen Molekül möglich, das Hin- und Herschalten durch CD-Spektroskopie zu verfolgen. Eine starke Änderung des $\Delta\epsilon$ -Wertes bei 300–350 nm ist ein Zeichen für die große Veränderung der relativen Position der beiden Ringe zueinander und die Verdrehung der Struktur. Alternativ zum Säure/Base-System ließ sich die Salzbrücke auch durch das $\text{Zn}^{2+}/[2.2.1]\text{Cryptand}$ -System schalten. Hierbei bewirkte die Zugabe von Zn^{2+} eine starke Lumineszenz-

Zunahme und -Rotverschiebung, und die nachfolgende Sequestrierung des Ions durch den Cryptanden führte wieder den Ausgangszustand herbei.

Metall und pH-Wert können also als zwei unterschiedliche Eingabeformen angesehen werden, CD und Lumineszenz als zwei mögliche, unabhängige Ablesesysteme. Einzeln könnten sie beim Aufbau einfacher molekularer Logikgatter wie AND-, OR- oder XOR-Gatter^[8] helfen. Simultan verwendet könnten komplexere elektronische Komponenten, wie Addierer/Subtrahierer, erstellt werden.^[8b]

Das System kann auch als molekulare Nanomaschine verstanden werden, denn die Rotation eines Molekülteils relativ zum anderen lässt sich für einfache mechanische Anwendungen nutzen.^[9] Die Geometrieänderung zwischen den Konformationen dieser beiden mechanisch verflochtenen Ringe ist sehr groß, wie die starke Änderung der CD-Spektren im vollständig reversiblen Schaltprozess zeigt. Ganz deutlich verschließt ein Verriegeln der Salzbrücke den Durchgang zwischen den Ringen (Abbildung 3). Daher kann dieses [2]Catenan als molekulares Gatter genutzt werden,^[10] das (beispielsweise) durch Einstellen des pH-Werts ver- und entriegelt wird. Man könnte sich dieses Molekül z. B. an eine Membran adsorbiert vorstellen, sodass eine pH-Änderung im Umgebungsmedium die Poren der Membran öffnet, um bestimmte chemische Spezies durchzulassen. Und bei helicalen Polymeren (einer Spezialität von Yashima et al.) könnte ein solcher Wechsel zwischen zwei extremen Konformationen

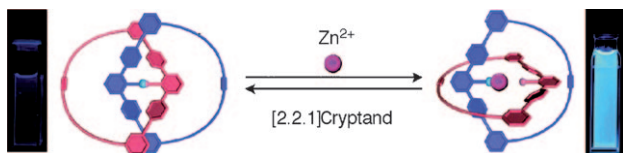


Abbildung 3. Umschalten der Salzbrücke zwischen den beiden makrocyclischen Komponenten durch das Zn^{2+} -/[2.2.1]Cryptand-System; rechts und links: Fotos der Lösung in einer Quarzzelle mit koordiniertem Zn^{2+} (rechts) oder ohne dieses (links) bei Bestrahlung mit 254-nm-Licht (Wiedergabe aus Lit. [4]).

eine große Ganghöhenänderung in der Helix bewirken und damit solche Polymere letztlich zu „künstlichen Muskeln“ machen.

Zusammengefasst haben Furusho und Mitarbeiter mit ihrer eindeutig als Catenan charakterisierten Struktur einen sehr effizienten und reversiblen molekularen Schalter entwickelt, der durch äußere Reize (Koordination von Zinkionen oder pH-Änderung) betätigt wird, um die relative Bewegung der beiden makrocyclischen Untereinheiten zu steuern. Diese Catenanstruktur mit zentraler Salzbrücke ebnet den Weg zu interessanten Anwendungen in der Konstruktion von komplexeren Nanomaschinen oder -werkzeugen. Die nächste große Aufgabe besteht nun darin, dieses System aus der Lösungsphase auf Grenz- und Oberflächen zu übertragen, um es für elektronische oder mechanische Anwendungen zugänglich zu machen.

Eingegangen am 31. Mai 2010

Online veröffentlicht am 21. September 2010

- [1] *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology* (Hrsg.: J. P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] a) F. Arico, J. D. Badjic, S. J. Cantrill, A. H. Flood, K. C. F. Leung, Y. Liu, J. F. Stoddart, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 249, 203–259; b) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 72–196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72–191; c) B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 358–366; d) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1542–1550.
- [3] a) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1619–1622; b) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1209–1212.
- [4] Y. Nakatani, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5595–5599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5463–5467.
- [5] E. Yashima, K. Maeda, Y. Furusho, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1166–1180.
- [6] a) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1365–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1308–1310; b) C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, *Chem. Commun.* **1997**, 2053–2054.
- [7] Eine Erklärung topologisch chiraler Moleküle: J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Chirality* **1998**, 10, 125–133.
- [8] a) A. P. de Silva, I. M. Dixon, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, P. R. S. Maxwell, T. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1393–1394; b) U. Pischel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4100–4115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4026–4040.
- [9] A. Carella, J. P. Launay, R. Poteau, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8147–8156.
- [10] A. Guenet, E. Graf, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1872–1883.