

# Kontrollierte Faltungs-, Bewegungs- und konstitutionelle Dynamik in polyheterocyclischen molekularen Strängen

Mihail Barboiu<sup>+</sup>, Adrian-Mihail Stadler<sup>+</sup> und Jean-Marie Lehn\*

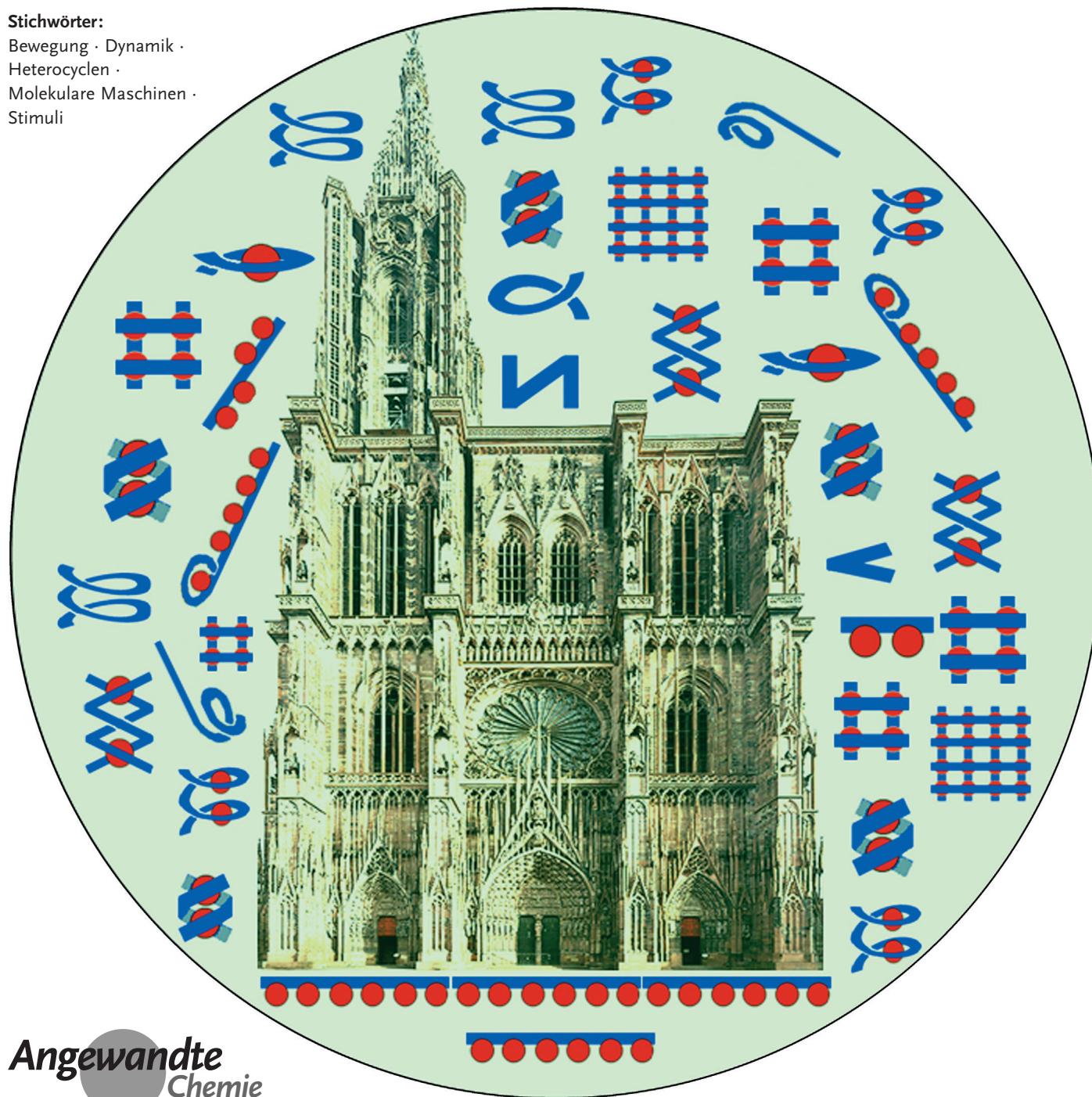
Stichwörter:

Bewegung · Dynamik ·

Heterocyclen ·

Molekulare Maschinen ·

Stimuli



Allgemeingültige Gestaltungsprinzipien für polyheterocyclische Stränge und deren definierte molekulare Bewegung wurden entwickelt. Eine durch Effektoren modulierte Formveränderung induziert gezielt eine helikal-gefaltete oder linear-ausgedehnte Molekülgestalt. Durch die Koordination an Metallionen werden weitläufige molekulare Bewegungen ausgelöst, die durch den Zusatz konkurrierender Komplexierungsreagentien reversibel gemacht und durch sequenzielle Säure-Base-Neutralisation angetrieben werden können. Der Einbau von Hydrazongruppen in die Stränge verleiht die Fähigkeit zur konstitutionellen Dynamik, bei der Stränge mit verschiedenen Zusammensetzungen durch Komponentenaustausch ineinander umgewandelt werden. Diese Eigenschaften sind relevant für die Verwendung als nanomechanische Bauteile. Wir beschreiben die morphologische und funktionelle Analyse solcher in unserem Labor entwickelten Systeme.

## 1. Einführung

Präzise Kontrolle über die Struktur, Form und Konformation eines Moleküls ist eines der hauptsächlichen Ziele der Molekulchemie und von entscheidender Bedeutung für die gezielte Erzeugung molekular-funktioneller Eigenschaften. Im Besonderen ist dies für die biologische Aktivität von Biomolekülen wie Proteinen der Fall, die von der korrekten Faltung der Polypeptidkette in strukturelle Domänen wie Helices, Schleifen und Blätter abhängig ist.<sup>[1]</sup> Umfangreiche Studien wurden unternommen, um die Faktoren und Pfade zu verstehen, die zum Erreichen einer korrekten Faltung in Proteinmolekülen führen.

Kontrollierte Strukturänderungen in der Form und Konformation bestimmter Biomoleküle<sup>[2]</sup> sind die maßgeblichen Prozesse für die Erzeugung von Bewegung in lebenden Organismen. Sie sind der Schlüssel zur Funktion von Motorproteinen wie Myosin in der Muskeltätigkeit, von Kinesin und Dynein,<sup>[3,4]</sup> von rotierender Bewegung im ATP-Synthase-Multiproteinkomplex,<sup>[5]</sup> von Kontraktions-Ausdehnungs-Bewegungen in helikalen Protein-Superspiralen im bakteriellen Flagellar-Profilament<sup>[2,6,7]</sup> usw. Solche dynamischen Prozesse sind von mechanochemischer Natur, unter Einbezug von Ionenaustrausch, Lösungsmittelwechselwirkung, chemischen Reaktionen wie ATP-ADP-Umwandlung, Protonentransfer und Ionenbindung. Ausführliche Studien zur Nachahmung der komplexen Superstrukturen von natürlichen Maschinen auf biomolekularer Basis wurden durchgeführt und beruhen im Wesentlichen auf Konformationsänderungen in DNA-ähnlichen Einheiten zum Aufbau von DNA-basierten Motoren. Mit solchen Bauteilen wurde eine ionenabhängige Umwandlung von B-DNA in Z-DNA zur Erzeugung von Rotationsbewegung<sup>[8]</sup> oder ein intramolekulares „Abklemmen“ über G-Quadruplex-Bildung, angetrieben durch Ionenkom-

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	4201
2. Strukturelle, konformativ und morphologische Merkmale von polyheterocyclischen Molekülsträngen – Molekulare Gestaltung und Formcodons	4203
3. Strukturmerkmale der Metallkomplexe polyheterocyclischer Stränge: Metallofoldamere – Metallo-Codons und Formveränderung durch Koordination an Metallkationen	4206
4. Dynamische Ausdehnungs-Kontraktions-Bewegung durch reversible Umwandlung von freien und komplexierten heterocyclischen Molekülsträngen	4207
5. Formänderungen induziert durch die gegenseitige Umwandlung verschiedener metallosupramolekularer Architekturen	4214
6. Gekoppelte molekulare Bewegungen in polyheterocyclischen Hybridsträngen <sup>[7]</sup>	4216
7. Netzwerk-Darstellung von durch Effektoren induzierten Bewegungsprozessen	4216
8. Formänderung von polyheterocyclischen Strängen induziert durch konstitutionelle Modifikationen	4217
9. Formerzeugung und protoneninduzierte molekulare Bewegungen in helikalen polyheterocyclischen Strängen mit Wasserstoffbrücken	4218
10. Dynamische Schaltbauteile: allosterische Änderungen, funktionelle Pinzetten und Reißverschluss-Systeme	4219
11. Schlussfolgerung	4221

plexierung, demonstriert.<sup>[9,10]</sup> Übergänge zwischen linearen und zirkulären DNA-Konformationen, in Anlehnung an

[\*] Dr. A.-M. Stadler,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. J.-M. Lehn  
Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (UMR 7006)  
Université de Strasbourg  
8 Allée Gaspard Monge, 67000 Strasbourg (Frankreich)  
E-Mail: lehn@unistra.fr

Dr. M. Barboiu<sup>[+]</sup>  
Institut Européen des Membranes, CNRS UMR 5635  
Place Eugène Bataillon, CC 047, 34095 Montpellier (Frankreich)  
Dr. A.-M. Stadler<sup>[+]</sup>  
Institut für Nanotechnologie (INT)  
Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

[†] M.B. und A.-M.S. haben gleichermaßen beigetragen.

biologische DNA, werden als relevant für Informationsbauteile mit hoher Speicherdichte angesehen, die durch Temperatur kontrolliert werden können.<sup>[11]</sup> Das Falten-Entfalten der Kollagen-Tripelhelix ist auf die *cis-trans*-Konformationsisomerisierung der Prolinreste zurückzuführen und folgt einem reißverschlussartigen Faltungsmechanismus.<sup>[12]</sup>

Form und Faltung von Molekülen sowie molekulare Bewegung und Motorprozesse können auch mithilfe einer struktur- und funktionsgerichteten Strategie vorgegeben werden, die nicht auf der Nachahmung von Biomolekülen beruht. Ausführliche Studien wurden in den letzten Jahren an vollständig synthetischen Systemen durchgeführt, mit dem Ziel der Erzeugung und der Kontrolle von molekularer Struktur<sup>[13]</sup> und Bewegung<sup>[14]</sup> in vollkommen künstlichen Verbindungen.

Drei Hauptaspekte können in einem solchen Kontext berücksichtigt werden:

- 1) Strukturelle und konformativene Eigenschaften definieren *Faltungszustände*; der Satz aller molekularen und supramolekularen Faltungszustände eines Systems kann als sein *Foldanom* betrachtet werden.
- 2) Änderungen in strukturellen und konformativen molekularen Eigenschaften (z.B. Diederwinkeln), das heißt *Änderungen im Faltungszustand* stellen *molekulare Bewegung* dar.
- 3) Änderungen in der relativen Anordnung von Molekülen, einschließlich der Bewegung durch Verschiebung von Molekülen zueinander (wie in der Muskeltätigkeit<sup>[3]</sup> oder in Pseudorotaxanen),<sup>[14f,g]</sup> in einem nichtkovalenten Gefüge, stellen formell *supramolekulare Bewegung* dar.

Die Chemie molekularer Bewegung, Bewegungsschemie, die sich mit molekular-nanomechanischen Prozessen befasst, ist ein von der Mechanochemie<sup>[15]</sup> klar abgegrenztes Gebiet. Man könnte folglich das reine Wesen der Bewegung solcher Prozesse hervorheben, indem man sie *molekular kinematische Prozesse* nennt (Kinesis = Bewegung).

Die Bewegungen können auf molekularer Ebene oder auf supramolekularer Ebene geschehen, ausgelöst durch strukturelle/konformativne/konfigurative Änderungen auf einer (oder beider) Ebene(n), unter Einbezug nichtkovalenter Wechselwirkungen von intra- oder intermolekularer Art. Letztere sind verknüpft mit Erkennungsprozessen und mit den entsprechenden Typen chemischer Wechselwirkung.



Mihail Barboiu promovierte im Jahre 1998 an der Universität Montpellier II und war anschließend zwei Jahre als Maître de Conférences Associé am Collège de France mit Prof. Jean-Marie Lehn an der Universität Louis Pasteur in Strasbourg tätig. Seit 2001 ist er CNRS Research Fellow und seit 2004 Gruppenleiter und CNRS Senior Researcher am Institut Européen des Membranes in Montpellier. Der Schwerpunkt seiner Forschung liegt auf konstitutionell-dynamischer Chemie zur Erzeugung interaktiver Systeme wie funktionelle adaptive biomimetische Membranen und Biosensoren. Er erhielt 2004 den EURYI-Award und 2015 den RSC Surfaces and Interfaces Award.

### 1.1. Kontext

Zahlreiche Systeme, die Bewegungsprozesse eingehen, wurden durch mehrere Gruppen beschrieben. Sie lassen sich unterschiedlichsten Typen zuordnen und eine vollständige Darstellung ist in diesem Rahmen nicht möglich. Des Weiteren wurden sie in einigen Zusammenfassungen andernorts bereits berücksichtigt. Wir möchten hier nur sehr knapp eine Auswahl nennen und verweisen den Leser für weitere Informationen auf die angegebenen Referenzen. Von anderen Forschungsgruppen untersuchte dynamische Bewegungssysteme und/oder Konformationsänderungen umfassen: 1) das helikale Umwickeln von Quinquepyridin, Bishydrazenen, Pentaoyethylen sowie anderen Liganden um Metallionen;<sup>[16a–g]</sup> 2) Bewegungsprozesse, Schalter, Metallkomplexe und Sensoren auf Basis von Hydrazonen;<sup>[16h,i]</sup> 3) Faltung-Entfaltung eines Terpyridin-Komplexes;<sup>[16j]</sup> 4) die Ausweitung von helikalen Molekülen durch die Bildung von doppelhelikalen Dimeren;<sup>[16k]</sup> 5) das lösungsmittelinduzierte<sup>[16l]</sup> oder Chaperon-assistierte<sup>[16m]</sup> Falten und Entfalten oder pH-modulierte Schalter in helikalen Strängen (Änderung der helikalen Steigung);<sup>[16n]</sup> 6) eine sprungfederartige Bewegung (partielles Entfalten und Änderung der Helix-Gangweite);<sup>[16o]</sup> 7) eine temperaturkontrollierte Steigerung der Helix-Laufweite;<sup>[16p]</sup> 8) Metallionen-assistierte Prozesse;<sup>[16q–s]</sup> 9) eine oligomere *o*-Phenylhelix, die dynamische Bewegung als Reaktion auf eine Änderung des Redoxzustands eingeht;<sup>[16t]</sup> 10) reversibles Abwickeln einer Oligo-Resorcinol-Doppelhelix;<sup>[16u]</sup> 11) das Falten und Entfalten von Poly(ethylenglycol) und Poly(ethylenimin) in Lösung;<sup>[16v]</sup> 12) das anioneninduzierte Falten von aromatischen Amid-basierten Oligomeren;<sup>[16w]</sup> 13) das konformative Schalten von phenolischen Oligoamiden (linear zu gebogen);<sup>[16x]</sup> 14) photoschaltbare Foldamere;<sup>[17a,b]</sup> 15) das säureinduzierte molekulare Falten und Entfalten von Pyrimidin-Amid-basierten Oligomeren;<sup>[17c]</sup> 16) das durch Komplexierung induzierte Entfalten von heterocyclischen Harnstoffderivaten;<sup>[17d]</sup> 17) das Falten/Entfalten von elektrochemisch adressierbaren Molekülen;<sup>[17e]</sup> 18) das lösungsmittelabhängige Falten/Entfalten von oligomeren Cholaten<sup>[17f]</sup> oder Foldameren;<sup>[17g]</sup> 19) das reversible Entfalten einer Helix einschließlich Depolymerisierung;<sup>[17h]</sup> 20) das stimulierte Falten und Entfalten von Polymeren;<sup>[17j]</sup> 21) das per pH-Wert adressierbare Umwickeln oder Falten/Entfalten von DNA i-Motiven;<sup>[17k]</sup> 22) die lösungsmittelinduzierte



Adrian-Mihail Stadler ist momentan ein CNRS-Wissenschaftler am ISIS der Universität Strasbourg und PI am Institut für Nanotechnologie des KIT Karlsruhe. Er studierte Chemie an der Universität Bukarest, Paris XI und Strasbourg sowie Jura an der Universität Paris I Panthéon-Sorbonne und Strasbourg. Er erhielt seinen Ph.D. in Chemie (2004) unter Betreuung von Prof. Jean-Marie Lehn in Strasbourg. Für seine Ph.D.-Arbeit wurde ihm der Sigma-Aldrich-Preis der Société Francaise de Chimie und der Université Louis Pasteur de Strasbourg-Preis verliehen. Seine aktuellen Forschungsinteressen sind Koordinations- und supramolekulare Chemie.

Konformationsänderung von Poly(*m*-ethinylpyridinen);<sup>[17]</sup> 23) die akkordeonartige Oszillation von Helices<sup>[17m]</sup> oder molekularen Sprungfedern;<sup>[17n]</sup> und 24) die hydrazonbasier-ten zwei- und mehrkernigen Komplexe (oft erzeugt durch Entwindung von gebogenen Liganden).<sup>[17o–u]</sup> Übersichtsartikel zu abstimmbaren helikalen Strukturen<sup>[18a]</sup> und die funktionelle Rolle von Foldameren<sup>[18b–f]</sup> wurden kürzlich veröffentlicht.

## 1.2. Spezifikation

Unter Berücksichtigung all dieser Resultate werden wir die Inhalte in diesem Aufsatz auf unsere eigenen Beiträge zu diesem Gebiet beschränken. Sie umfassen einen vollkommen synthetischen Ansatz, basierend auf der Gestaltung von polyheterocyclischen molekularen Ligandensträngen und deren Eigenschaften zur Bindung an Metallkationen, einschließlich: 1) Bestimmung der molekularen Struktur durch konformationsgebende Codons, 2) Formschaltung durch Koordination an Metallionen, und 3) reversible Bewegungserzeugung induziert durch Umwandlung zwischen freien und kompli-xierten Zuständen. Des Weiteren verleihen die morphologischen und funktionellen Merkmale den hier beschriebenen Systemen dreifach-dynamische Eigenschaften: Bewegungs-dynamik durch Formänderung zwischen freien und kompli-xierten Zuständen, supramolekulare Metallodynamik durch reversibles Binden von Metallkationen und konstitutionelle Dynamik durch den Einbau von Gruppen in die Stränge, die zu reversibel kovalenten Reaktionen in der Lage sind und den Austausch von strukturellen Fragmenten/Komponenten erlauben.

## 2. Strukturelle, konformativ und morphologische Merkmale von polyheterocyclischen Molekülsträngen – Molekulare Gestaltung und Formcodons

Die Faltung von biologischen Makromolekülen in definierte Architekturen zur Gewährleistung ihrer funktionellen Integrität wird bestimmt durch die strukturellen und konformativen Eigenschaften, die Abfolge der funktionellen Gruppen sowie durch deren intramolekulare supramolekulare Wechselwirkungen. Die Kontrolle der Form von syn-



Jean-Marie Lehn wurde Professor der Chemie an der Université Louis Pasteur in Strasbourg im Jahre 1970 und von 1979 bis 2010 war er Professor am Collège de France in Paris. Er ist momentan Professor an der Universität Strasbourg, Institute for Advanced Study (USIAS). Er teilt sich den Nobelpreis in Chemie im Jahre 1987 für seine Studien zur „molekularen Erkennung“. Seine Arbeiten führten zur Definition der „supramolekularen Chemie“, die chemische Einheiten beschreibt, die durch nichtkovalente intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Daraus entwickelten sich die „Selbstorganisation“ und die „adaptive Chemie“.

thetischen Molekularsträngen ist gleichermaßen ein besonders wichtiges Ziel des molekularen Designs. Es erfordert die Einführung von geeigneten strukturellen Fragmenten, die spezifische konformativ Präferenzen aufweisen. Dies ist der Fall für polyheterocyclische Stränge, deren Form von der Natur und der Abfolge der heterocyclischen Gruppen ab-hängt, aus der sie aufgebaut sind. Unter Berücksichtigung ihrer Omnipräsenz in der Koordinationschemie und der vielseitigen physikalischen und chemischen Eigenschaften ihrer Metallkomplexe, sind Sequenzen aus  $\alpha, \alpha'$ -verknüpften aromatischen Stickstoffheterocyclen ein besonders interes-santer Typ von Strang. Unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden durch die Beobachtung ausgelöst, dass sich eine Abfolge von Pyridin- und Pyrimidinringen in der Tat in helikaler Weise aufwickelt,<sup>[19a]</sup> während sie sich durch die Bindung an Metallkationen zu linearer Gestalt streckt.<sup>[19b]</sup> Die hier besprochenen Stränge sind definierte Oligomere, jedoch wurden auch polydisperse polymere Spezies untersucht. Für die Konstruktion von künstlichen molekularen Schaltern ist es außerdem eine effektive Strategie, kontrollierte Änderungen der Molekülgeometrie durch spezifische interne oder externe physikalische Reize oder chemische Effektoren zu induzieren. Intramolekulare Selbstorganisati-on in gefaltete Architekturen über mehrere Größenordnun-gen hinweg, mit einer Kontrolle von molekularen/supramolekularen und konstitutionellen Eigenschaften, entspricht der Weitergabe von Strukturinformationen von der moleku-laren Ebene auf die Nanometerebene. Dies hängt von Fak-toren wie Form, Orientierung und Flexibilität der Kompo-nenten ab.

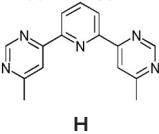
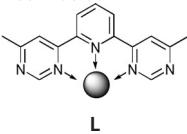
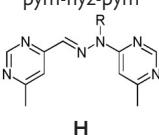
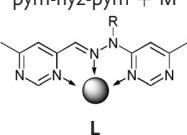
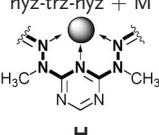
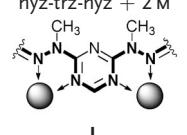
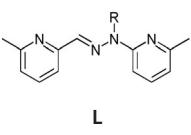
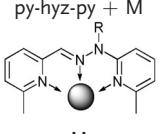
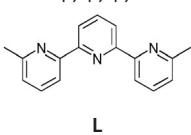
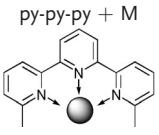
### 2.1. Formcodons – Formkontrolle

Die Form von polyheterocyclischen Strängen wird be-stimmt und kann kontrolliert werden durch Formcodons (siehe Tabelle 1), definiert als die strukturelle Untereinheit eines Moleküls, die die notwendige und ausreichende Infor-mation zur Bestimmung seiner Form enthält. Die Abfolge der heterocyclischen Einheiten im Strang beschreibt die Primär-struktur, während die Sekundärstruktur (helikal, linear) durch die strukturellen Codons induziert wird, die eine be-stimmte Form auf den Strang übertragen. Zusätzliche stabi-lisierende Wechselwirkungen ( $\pi$ - $\pi$ -Stapelung) können die Sekundärstruktur verstärken.

Im freien Ligandenstrang kontrollieren die Codons die Konformation des Moleküls durch stereoelektronische Wechselwirkungen (Anziehung und/oder Abstoßung) oder intra-/intermolekulare Wasserstoffbrücken. Die in den Codons verschlüsselte Information wird durch die Abfolge der Codons auf das Molekül übertragen. So führt z. B. lokale Strukturinformation der Beugung oder Wendung zu helikaler lokaler oder globaler Struktur des molekularen Strangs. Zudem induziert eine Konformationsänderung, die auf Codonebene durch Wechselwirkung mit einem gegebenen Effektor ( $\text{H}^+$ , Metallion, Lösungsmittel) operiert, eine Ände-rung in der Gestalt des Moleküls (Tabelle 1).

Das Basiscodon ist binär, aufgebaut aus zwei  $\alpha, \alpha'$ -ver-knüpften aromatischen Stickstoffheterocyclen („aza-hetero-

**Tabelle 1:** Strukturelle Codons basierend auf Sequenzen von aromatischen Stickstoffheterocyclen im freien Zustand und bei dreizähniger Koordination an Metallkationen. **H** (helikal) und **L** (linear) geben die Molekülform an, die durch das Codon induziert wird.<sup>[a]</sup>

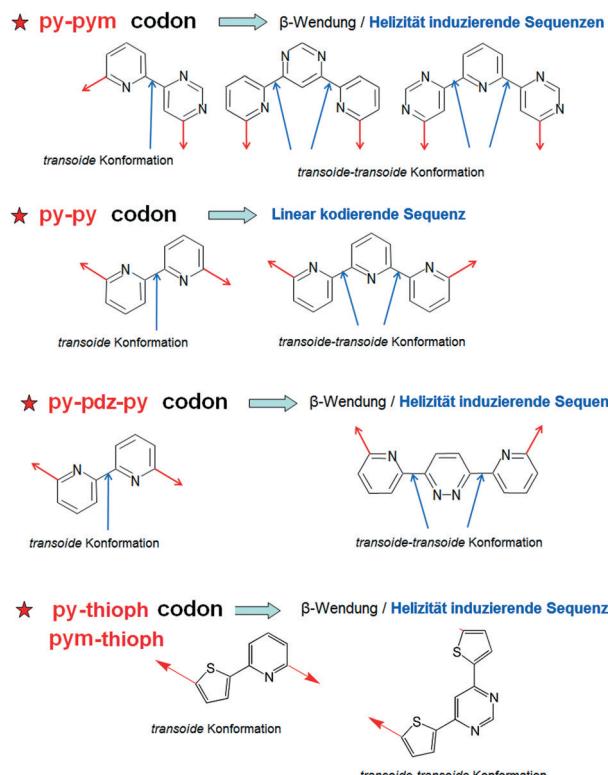
Formcodon	Metallocodon
pym-py-pym	pym-py-pym + M
	
pym-hyz-pym	pym-hyz-pym + M
	
hyz-trz-hyz + M	hyz-trz-hyz + 2 M
	
py-hyz-py	py-hyz-py + M
	
py-py-py	py-py-py + M
	

[a] py = 2,6-disubstituiertes Pyridin, pym = 4,6-disubstituiertes Pyrimidin, trz = 4,6-disubstituiertes Triazin, hyz = Hydrazongruppe, M = Metallion.

cycles“, ahet) aus der Serie Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin. Eine binäre Einheit (ahet-ahet') repräsentiert ein *Faltungscodon* (*Foldon*). Die *transoide* Konformation um die verknüpfende NC-CN-Bindung in  $\alpha, \alpha'$ -Bipyridin ist gegenüber der *cisoiden* Stellung um 25–30 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt und bestimmt folglich die Molekülstruktur.<sup>[20]</sup>

Eine ähnliche Bestimmung der *transoiden* Form trifft auch auf andere Stickstoffheterocyclen zu, etwa auf fünfgliedrige Ringe, aber auch auf Heterocyclen mit anderen Heteroatomen als Stickstoff (z.B. Thiophen<sup>[20]</sup> oder Furan; Abbildung 1).

Infolgedessen resultieren ausgedehnte (py-py)-Sequenzen in einer linearen Form, wie in dem linearen Strang (py)<sub>n</sub> (Abbildung 2a).<sup>[20k]</sup> Andererseits bewirkt der Einbau von Pyrimidinringen (pym) in Einheiten  $\alpha, \alpha'$ -(py,pym) eine Beugung, sodass (py-pym)-Sequenzen<sup>[17,21a-d]</sup> eine starke Verwinding des Stranges hervorrufen und in einer helikalen Struktur resultieren. Die  $\alpha, \alpha'$ -(py,pym)-Abfolge repräsentiert



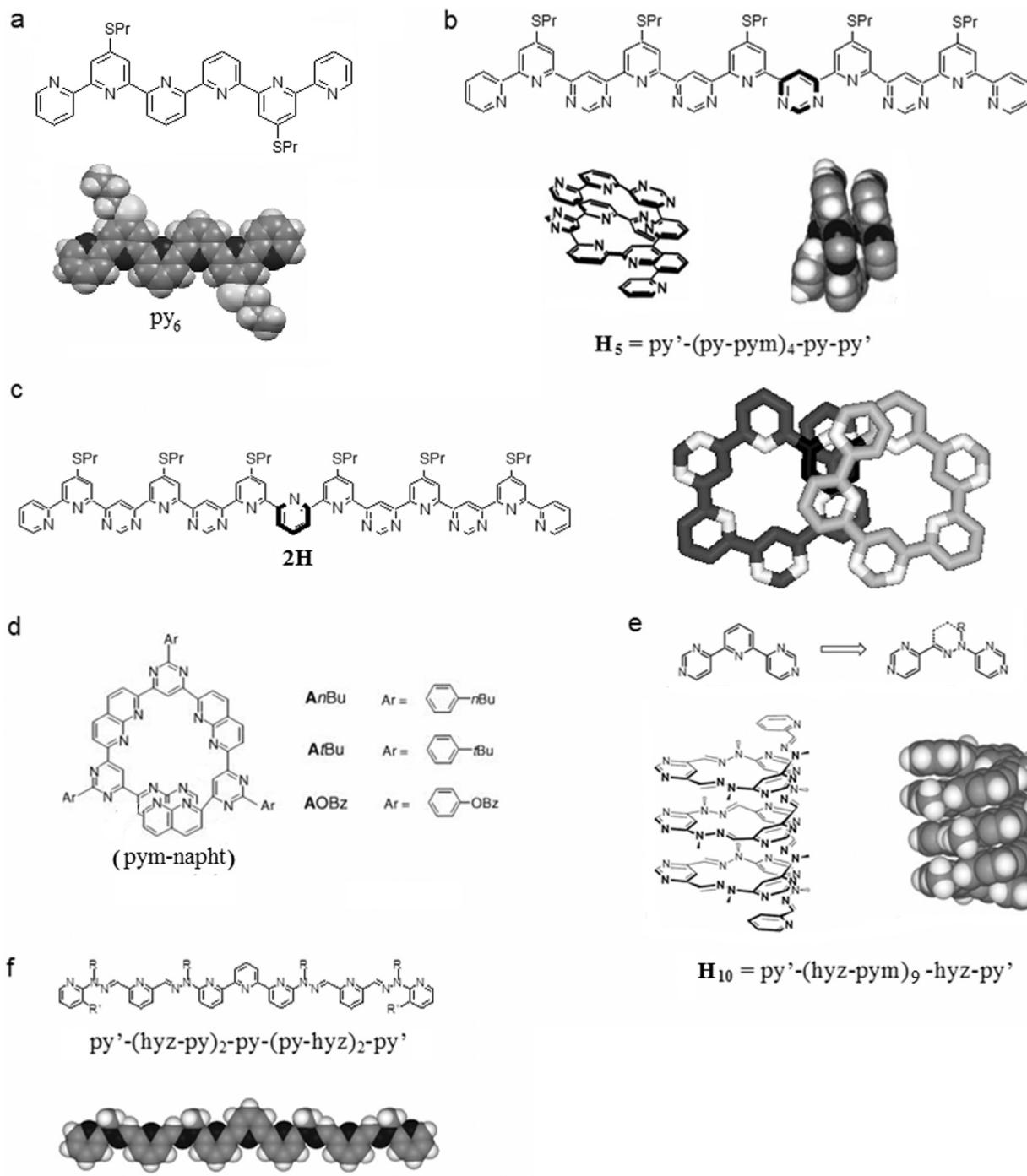
**Abbildung 1.** Basiscodons für den gezielten Aufbau polyheterocyclischer Stränge.

folglich generell ein *Helikalcodon*, das eine molekulare Selbstorganisation in die helikale Form induziert.

Stränge vom py'-(py-pym)<sub>n</sub>-py-py'-Typ (wobei terminale py' 2-substituierte Pyridine, interne py 2,6-disubstituierte Pyridine und pym 4,6-disubstituierte Pyrimidine sind) mit  $n = 1, 3, 4$  bilden tatsächlich helikale Strukturen<sup>[21a-c]</sup> in Lösung und in der Festphase (für die zweifach gewundene Helix **H**<sub>5</sub>, mit  $n = 4$ , siehe Abbildung 2b). Dieser Ansatz wurde weiter für ausgedehntere Oligomere bis zu einer Abfolge von 27 Heterocyclen verfolgt, die eine vierfachgewundene Helix bilden.<sup>[21d]</sup> Theoretische Untersuchungen unterstreichen das Potenzial solcher helikaler Strukturen, da sie spezifische nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung aufweisen sollten.<sup>[21e]</sup>

Die intrinsischen Eigenschaften solcher *helikal-chiraler Strukturen* sowie ihr Vorkommen in vielen biologischen Systemen hat zum Verständnis der Faktoren, die die chirale Selbstorganisation bestimmen, maßgeblich beigetragen.<sup>[22]</sup> Es ist offensichtlich, dass solche Formen entweder *P*- oder *M*-Helizität aufweisen und prinzipiell als racemische *PM*-Mischungen entstehen. Helikale Chiralität kann durch die Einführung von Chiralitätszentren/chiralen Untereinheiten induziert werden, wie es z.B. in den doppelsträngigen Helikaten (siehe Abschnitt 3), aufgebaut aus Strängen mit asymmetrischen Kohlenstoffzentren, der Fall ist.<sup>[23]</sup>

Interessanterweise führt der Einbau einer Pyridineinheit zwischen zwei (py-pym)-Stränge, wie im Strang **2H** (Abbildung 2c), zu einer Morphologie, die zwei helikale Domänen mit entgegengesetzter Helizität aufzeigt, und stellt somit den



**Abbildung 2.** a) Ein linearer (py-py)-artiger Strang<sup>[20k]</sup> und seine Röntgenstrukturanalyse; b) ein helikaler (py-pym) Strang und seine Röntgenstrukturanalyse; c) eine Kombination aus helikalen und linearen Codons: Erzeugung eines Strangs mit zwei helikalen Domänen, verknüpft durch eine kurze lineare py-py-py-Domäne; d) eine helikale Pyrimidin-Naphthyridin (pym-naphy)-Sequenz; e) isomorpher Zusammenhang zwischen einer py- und einer hyz-Einheit; Strukturformel und Röntgenstrukturanalyse eines helikalen (hyz-pym)-Strangs; f) ein linearer hyz/py-py-Strang und sein molekulares Modell. hyz = Hydrazon, py = 2,6-disubstituiertes Pyridin, py' = 2-substituiertes Pyridin, pym = 4,6-disubstituiertes Pyrimidin.

faszinierenden Fall eines vollsynthetischen helikalen Moleküls vom *meso*-Typs dar, in dem die helikalen Stränge eine Helix-Inversion an der zentralen py-Gruppe aufweisen.<sup>[24]</sup>

Der Einbau heterocyclischer Einheiten von ausgedehnter Größe oder mit unterschiedlicher Abwinkelung führt zu helikalen Strukturen mit größerem Durchmesser. Dies ist der

Fall für Stränge die Pyridin-Pyridazin<sup>[21f,g]</sup> oder Pyridin-Naphthyridin<sup>[25]</sup>-Untergruppen enthalten.  $\alpha,\alpha'$ -Disubstituiertes 1,8-Naphthyridin (naphy) ist ein größeres Äquivalent der py-Einheit, aber mit dem gleichen Winkel von 120° zwischen den beiden Substituenten. Folglich nehmen (pym-naphy)-Stränge gleichermaßen helikale Struktur an, aber mit einem

größeren Durchmesser als (py-pym)-Stränge (Abbildung 2 d). Sie weisen einen sehr polaren Hohlraum mit 3.5 Å Durchmesser auf, der in der Lage ist, kationische Spezies zu binden, die anschließend selbst die helikale Aggregation und Faltung fördern.<sup>[25]</sup> Ebenfalls resultieren helikale Strukturen mit größeren Hohlräumen aus dem Einbau von 3,6-Pyridazinen als Abstandshalter zwischen pym-Gruppen.<sup>[25]</sup>

Der isomorphe Zusammenhang zwischen 2,6-disubstituierten Pyridinen und einer Hydrazongruppe (hyz) (Abbildung 2 e) verleiht der molekularen Sequenz neue Eigenschaften: 1) erleichterte Synthese durch vereinfachte C-C-Verknüpfung der Heterocyclen über Hydrazin-Carbonyl-Kondensation;<sup>[26]</sup> 2) kovalente Dynamik durch den Austausch der Gruppen über reversible Bildung der Iminbindung in der Hydrazongruppe; 3) Möglichkeit der Beeinflussung der -NR-Einheit durch Ionisierung (wenn R = H) oder den Einbau spezifischer (funktioneller) Untereinheiten.

Helikale Liganden mit einer geraden Zahl an Hydrazoneinheiten (für den 10-hyz-Ligand **H<sub>10</sub>**, siehe Abbildung 2 e) wurden über eine Route mit Desymmetrisierungsstufen und einer abschließenden symmetrischen Doppelkettenerweiterung gewonnen.<sup>[26]</sup> Nach dem gleichen Verfahren wurden ausgedehnte Sequenzen in der Synthese von linearen Strängen bestehend aus (py-py)-Sequenzen und ihren analogen (py-hyz), wie in Molekül **La** (Abbildung 2 f), erhalten.<sup>[27]</sup>

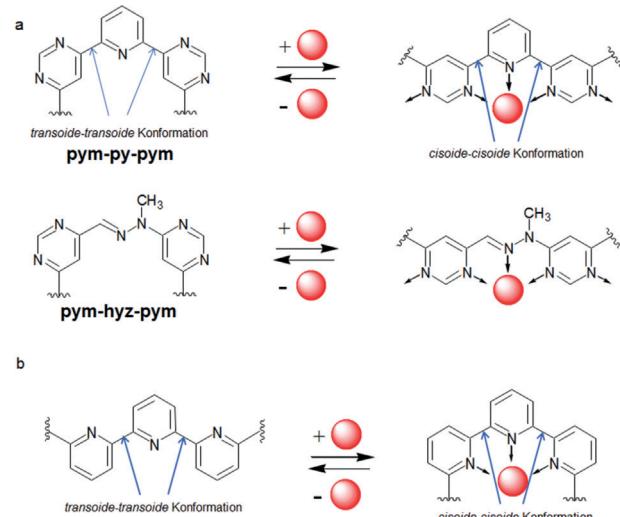
Von besonderem Interesse ist, dass das Vorliegen von reversibel ineinander überführbarer C=N-Bindungen den Strängen mit hyz-Gruppen kovalente Dynamik verleiht, was das Design molekularer Stränge mit dynamischer kovalenter Chemie vereint.<sup>[28]</sup> Beispielsweise findet ausgehend von Strängen mit py-, pym- und hyz-Einheiten getrieben durch die Koordination an Metallkationen eine Rekombination der Komponenten statt, die zu neuartigen Strängen mit der Fähigkeit zur Bildung von vierkernigen Metallkomplexen vom [2 × 2]-Gitter-Typ führt.<sup>[29]</sup>

Es sei noch zu bemerken, dass Poly(*m*-ethinylpyridine) in weniger polarem Medium (z.B. in organischen Lösungsmitteln) ungefaltete Konformationen einnehmen und eine weitreichende Konformationsänderung in polarem Medium hin zu helikal-chiralen Architekturen eingehen.<sup>[12,30]</sup>

### 3. Strukturmerkmale der Metallkomplexe polyheterocyclischer Stränge: Metallofoldamere – Metallo-Codons und Formveränderung durch Koordination an Metallkationen

Die bisher betrachteten polyheterocyclischen Molekülstränge enthalten Untereinheiten, die als Liganden fungieren und Metallkationen binden können. Entsprechend der Art der Untereinheit und der Koordinationseigenschaften an das Metall können sie somit eine neue Gestalt annehmen.

Durch Komplexierung erzwingen die Metallkationen eine Konformationsänderung, um die  $\alpha,\alpha'$ -Verknüpfung zwischen den heterocyclischen Gruppen von der *transoiden* zur *cisoiden* Form, sodass eine Koordinationsstelle für das Kation erzeugt wird (Abbildung 3). Die komplexierten Einheiten definieren *Metallo-Codons*, die entweder zweizähnig oder dreizähnig sein können. Sie führen zu einer generellen Um-



**Abbildung 3.** Faltungs-/Entfaltungsumwandlung: a) Umbau einer  $\beta$ -Schleife/Helizität-induzierenden Form des freien pym-py/pym-hyz-Ligandenfragments in seine ausgedehnte lineare Gestalt durch Bindung eines Metallions; b) Umbau eines linearen py-py-Ligandenfragments in eine  $\beta$ -Schleife/Helizität-induzierende Form durch Bindung eines Metallkations.

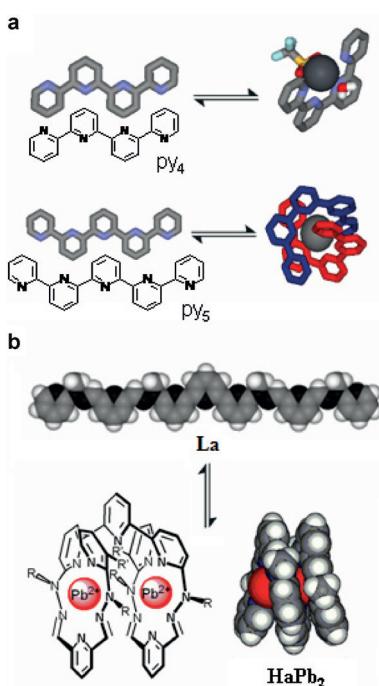
wandlung zwischen helikaler und linearer Struktur durch Entfaltung helikaler Ligandenstränge oder durch die Induktion helikaler Faltung in linearen Strängen, so wie in Tabelle 1 und Abbildungen 1 und 3 angegeben.

Eine Bandbreite von metallosupramolekularen Architekturen wird durch die Reaktion von polyheterocyclischen Liganden mit Metallionen erhalten, einschließlich der weiten Klasse der Metallo-Foldamere.<sup>[16,31]</sup> Eine spezielle Klasse von Liganden wird durch Stränge gebildet, in denen die Koordinationsuntereinheiten (z.B. bipy und terpy) durch Platzhalter voneinander getrennt sind. Das Binden von Metallionen erzeugt helikale Metallkomplexe, die Helikate genannt wurden.<sup>[32]</sup> Ausgehend von einem doppelt-helikalen dreikernigen Komplex, selbstorganisiert aus einem tris-bipy-Strang und drei Cu<sup>+</sup>-Kationen,<sup>[32]</sup> hat sich das Forschungsfeld ausgiebig entwickelt, was zu einer großen Auswahl von Helikaten mit unterschiedlichsten Strukturen, physiko-chemischen Eigenschaften und Reaktionen geführt hat.<sup>[16c,33]</sup> Solche Helikate sollen an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden.

#### 3.1. Komplexe aus (py-py)- und (py-hyz)-Strängen

Die  $\alpha,\alpha'$ -verknüpften Oligopyridine (py-py) oder die gemischten (py-hyz)-Stränge nehmen lineare Form an. Durch die Bindung an Metallkationen in dreizähniger Art kommt es zu einer helikalen Faltung, bei der sich die Liganden in helikaler Weise um die Metallionen wickeln. Während dieses Prozesses wird der ausgedehnte lineare Ligand einer ausgeprägten Längenkontraktion unterworfen (Abbildung 4 a).<sup>[34]</sup>

Die Komplexierung von Pb<sup>2+</sup>-Kationen durch den linearen (py-hyz)-Liganden **La** liefert den zweikernigen Komplex **HaPb<sub>2</sub>**, bestehend aus einem einzigen molekularen Strang der



**Abbildung 4.** Faltung einer Ligandenkette durch Koordination an einen Metallkation: a) Röntgenstrukturanalyse von  $\text{py}_4$  (oben) und  $\text{py}_5$  (unten)  $\text{Pb}^{2+}$ -Komplexen;<sup>[34a]</sup> b) Strukturformel und Modell (links) des linearen Liganden **La** (Abbildung 2 f) und Strukturformel und Röntgenstrukturanalyse seines zweikernigen  $\text{Pb}^{2+}$ -Komplexes **HaPb**<sub>2</sub> (Triflat-Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt).<sup>[27]</sup>

sich in zwei helikalen Windungen um zwei  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen wickelt (für die Röntgenstrukturanalyse von **HaPb**<sub>2</sub>, siehe Abbildung 4b und 11).<sup>[27]</sup> Der kürzere Ligand py-hyz-trz-hyz-py (trz = 4,6-disubstituiertes Triazin), ein Analogon des Liganden py-hyz-pym-hyz-py, bindet ein  $\text{Pb}^{2+}$ -Kation und ergibt den helikalen Komplex **HePb**<sub>1</sub>. Ein Überschuss von  $\text{Pb}^{2+}$  kann diesen einkernigen Komplex in einen zweikernigen Komplex (siehe Abbildung 13) überführen.

### 3.2. Komplexe aus (py/hyz-pym)-Strängen

Die helikalen Molekülstränge basierend auf den Faltungscodons (pym-py-pym) oder (pym-hyz-pym), bestehend aus zwei bis zehn solcher terpy-artigen Bindungsstellen, entwinden sich durch das Binden an Metallionen unter Bildung der entsprechenden Komplexe, in denen lineare Stränge vorliegen. Folglich führt die Zugabe von mindestens  $n$  Äquivalenten  $\text{Pb}^{2+}$ -Kationen zu einem helikalen Ligandenstrang mit  $n$  Bindungsstellen zur Bildung des entsprechenden linearen Komplexes, wie es anhand ausführlicher NMR-Studien sowie durch Festkörper-Röntgenstrukturanalyse von zwei- und vierkernigen Komplexen (**LaPb**<sub>2</sub>, **LaPb**<sub>4</sub>, **LbPb**<sub>2</sub>, **LPb**<sub>5</sub>; Abbildung 5a,b) sowie für mehrkernige Gitterkomplexe<sup>[35]</sup> (**GaPb**<sub>4</sub>, Abbildung 5d) bestätigt wurde.

Für einige Liganden mit zwei Bindungsstellen wurden die vierkernigen  $\text{Pb}^{2+}$ -[2 × 2]-Gitter-artigen Strukturen<sup>[36]</sup> durch die Zugabe von  $\text{Pb}^{2+}$ -Triflat im Molverhältnis 1:1 zu den Li-

ganden erhalten (**GaPb**<sub>4</sub>, Abbildung 5d). Die Reaktion von vierbindigen Liganden **Ha**<sub>4</sub> und **Hb**<sub>4</sub> mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Triflat im Molverhältnis 1:2 ergab [4 × 4]-Gitterkomplexe<sup>[37]</sup> (für die Röntgenstrukturanalyse von **GbPb**<sub>16</sub> siehe Abbildung 5c). Interessanterweise resultierten Reaktionen der (py-pym)-Liganden **Hb**<sub>4</sub> und **Hc**<sub>4</sub>, die 3 pym-Ringe (d.h. 4 terpy-artige Untereinheiten) enthalten, mit Silbertriflat in der Erzeugung von doppelhelikalen Einheiten **DH**<sub>4</sub>, bestehend aus zwei Strängen und zwei Silberionen.<sup>[38]</sup> NMR-Studien und Festkörper-Strukturanalysen weisen darauf hin, dass die Doppelheit durch die Koordination jedes  $\text{Ag}^+$ -Ions an zwei terminale Bipyridineinheiten, jeweils eine von jedem Strang, sowie durch enge  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung interner Heterocyclen stabilisiert wird, was in einer sehr robusten doppelhelikalen Struktur resultiert (für die Röntgenstrukturanalyse von **DHc**<sub>4</sub>, siehe Abbildung 5e). Diese zeigt eine für molekulare Erkennung typische Komplementarität in der Positionierung der gestapelten heterocyclischen Einheiten. Entsprechend werden chirale doppelhelikale Kanäle mit ca. 1.8 Å Innen durchmesser im festen Zustand erzeugt. Die Silberionen sind in einer annähernd linearen Anordnung im zentralen Hohlraum des doppelhelikalen Kanals positioniert. Gleichzeitig wird ein doppelhelikaler zweikerniger Komplex **DH**<sub>2</sub> durch die Komplexierung von  $\text{Ag}^+$ -Ionen an den gebogenen Liganden py'-hyz-pym-hyz-py' **Ha**<sub>2</sub> gebildet (Abbildung 5f).<sup>[39]</sup> Diese Komplexe bilden polymere, hochgeordnete Festkörperstrukturen mit unstetiger linearer Anordnung von  $\text{Ag}^+$ -Ionen.

Der Strang py-naphy-pym-naphy-py (**pnpnp**) unterliegt einer Ausweitung durch die Bildung von vierkernigen  $\text{Ru}^{II}$ - und  $\text{Rh}^{II}$ -Komplexen  $\{[\text{M}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_3]_2 \text{pnpnp}\}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ru}$ ; Abbildung 5g).<sup>[40]</sup>

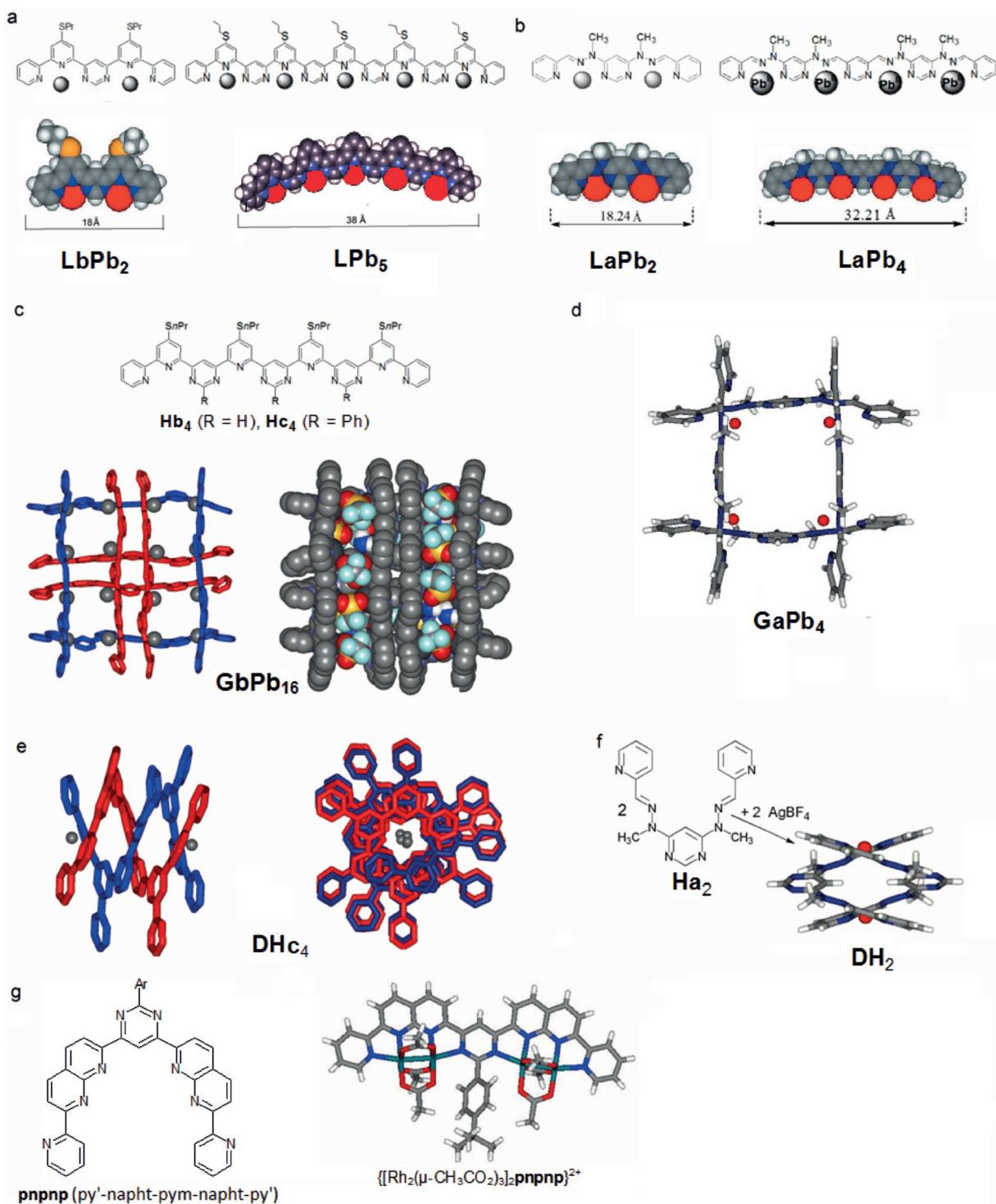
### 3.3. Protonierte Formen von Oligopyridin-Carboxamid-Strängen

Die Behandlung von Carboxamid-Strängen (siehe Abbildung 20a,b und 21) bestehend aus  $n$  Diaminopyridin-Einheiten mit  $n$  Äquivalenten Säure führt zur Bildung der entsprechenden protonierten Spezies (siehe Abbildung 21). Spektrometrische Studien und die Bestimmung der Festkörperstruktur weisen darauf hin, dass sich die helikale Form entwindet und die Protonen die Rolle der Metallkationen spielen, die in Abschnitt 3 für die polyheterocyclischen Stränge besprochen wurden (Abbildung 21). Protonierung geschieht regioselektiv am Pyridin-Stickstoffatom der 2,6-Diaminopyridin-Einheiten, während die 2,6-Pyridindicarboxyl-Einheiten unprotoniert bleiben.<sup>[41]</sup>

## 4. Dynamische Ausdehnungs-Kontraktions-Bewegung durch reversible Umwandlung von freien und komplexierten heterocyclischen Molekülsträngen

### 4.1. Typen dynamischer Prozesse

In weitem Sinne kann dynamische Chemie in drei Typen von Prozessen eingeteilt werden:<sup>[42,43]</sup>



**Abbildung 5.** Darstellung von komplexierten polyheterocyclischen Strängen: a) Strukturformel (oben) und Röntgenstrukturanalyse (unten) der zweikernigen und fünfkernigen  $\text{Pb}^{2+}$ -Komplexe des py-pym-Liganden;<sup>[42]</sup> b) Strukturformel (oben) und Röntgenstrukturanalyse (unten) der zweikernigen und vierkernigen  $\text{Pb}^{2+}$ -Komplexe des py-hyz-pym-Liganden (übernommen mit Erlaubnis aus Lit. [35a]); c) Röntgenstrukturanalyse eines sechs-kernigen  $[4 \times 4]$ -Gitter- $\text{Pb}^{2+}$ -Komplex eines py-(py-pym)<sub>3</sub>-py-py'-Liganden **Hb**<sub>4</sub> in Stab- (links) und Kalotten-Darstellung (rechts) einschließlich der Triflat-Anionen im Hohlraum (übernommen mit Erlaubnis aus Lit. [37], Copyright 2003 American Chemical Society); helikale Stränge **Hb**<sub>4</sub> und **Hc**<sub>4</sub> sind zur besseren Übersicht in ihrer linearen Darstellung gezeigt; d) Röntgenstrukturanalyse eines vierkernigen  $[2 \times 2]$ -Gitter- $\text{Pb}^{2+}$ -Komplex des zweizähnigen Liganden **Ha**<sub>2</sub>,<sup>[35a]</sup> e) doppelhelikaler  $\text{Ag}^{+}$ -Komplex<sup>[38]</sup> **DHc**<sub>4</sub> in lateraler Ansicht (links) und frontaler Ansicht (rechts); f) doppelhelikaler  $\text{Ag}^{+}$ -Komplex<sup>[39]</sup> eines Pyrimidin-Dihydrazon-basierten Ligand. Für (a), (b), (d), (e) und (f) sind die Anionen und Lösungsmittelmoleküle der Übersicht wegen nicht dargestellt. g) helikale Napthyridin-basierte Stränge **pnpnp** und Röntgenstrukturanalyse des Komplexkations  $\{[\text{Rh}_2(\mu-\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]_2\text{pnpnp}\}^{2+}$  (Lösungsmittelmoleküle und  $\text{PF}_6^-$ -Ionen sind der Übersicht wegen nicht dargestellt).<sup>[40]</sup>

- *Reaktionsdynamik*, d.h. die Kinetik und der Mechanismus von chemischen Reaktionen.
- *Bewegungsdynamik*, einschließlich externer Reorientierung (z.B. molekulare Reorientierung in Flüssigkeiten wie Pyridin oder Benzol),<sup>[44]</sup> interne Bewegung (wie die Rotation um Bindungen oder Inversionsprozesse), Dynamik in „weicher Materie“ (Polymerketten und Kolloide usw.),<sup>[45]</sup> morphologische Dynamik einschließlich Änderungen der Molekülgestalt sowie „molekulare Maschinen und Motoren“, insbesondere mit dem Ziel der Erzeugung gerichteter molekularer Bewegung.<sup>[46]</sup>
- *konstitutionelle Dynamik*, wobei eine chemische Einheit, sei es eine molekulare oder eine supramolekulare, einer kontinuierlichen Veränderung ihrer Konstitution durch Dissoziation in die Komponenten und Rekonstitution in die gleiche Einheit oder eine andere Einheit unterliegt.

Für die Anwendung dieser Konzepte auf die hier besprochenen polyheterocyclischen Stränge, siehe Tabelle 2.

**Tabelle 2:** Architekturen, Dynamiken und Umwandlungen in den untersuchten Systemen.

Ausgangsarchitektur	Dynamik	Endarchitektur	Umwandlungsprozess
helikal oder gebogen	Bewegung	Gitter Schiene (Stab) Doppelhelix	Entfaltung/Faltung Entfaltung/Faltung Doppelfaltung/Faltung
	konstitutionell	Gitter (Endligand kleiner als Anfangsligand)	Entfaltung/Faltung mit Komponentenaustausch
linear	Bewegung	Helix	Faltung/Entfaltung
gemischt (helikal + linear)	Bewegung	gemischt (linear + helikal)	Entfaltung/Faltung Faltung/Entfaltung

Eine Vielfalt von Formveränderungen und Bewegungsprozessen in polyheterocyclischen Strängen kann durch die Koordination an Metallionen und die dadurch ausgelöste Biegung (Glättung) oder Faltung (Entfaltung) induziert werden (Abbildung 6). Eine erste Klasse (Abbildung 6a) umfasst die Ausdehnung/Entfaltung von gewundenen Strängen. Gebogene oder helikale Liganden können Doppelhelikate (d.h. mit teilweiser Aufweitung und Steigerung der Helix-Gangweite) oder Architekturen bilden, in denen sie lineare Konformation einnehmen (z.B. in gitterartigen oder schienenartigen Komplexen). Metallgebundene Helices oder Doppelhelikate können wiederum auch Gitter oder Schienen erzeugen.<sup>[19b,47]</sup> Z-förmige Stränge können lineare Schienekomplexe aufbauen. Umgekehrt, beschrieben in einer zweiten Klasse von Bewegungen (Abbildung 6b), können lineare Stränge eine Faltung/Kontraktion in helikale ein- oder zweikernige Komplexe eingehen. Untereinheiten, die zu Ausweitungs- und Kontraktionsbewegungen in der Lage sind, können in denselben Strang eingebaut werden und bilden eine dritte Klasse (Abbildung 6c) von Bewegungen: gekoppelte Bewegungen, mit Ausdehnung und Kontraktion in einem und demselben Strang (siehe Abbildung 16). Beispiele für

### Klassifizierung von Bewegungsprozessen

#### a) Ausdehnung von gebogenen oder helikalen Molekülen

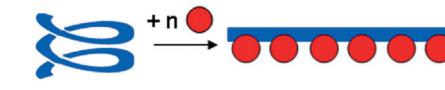
- gebogener oder helikaler Ligand  $\rightarrow$  Doppelhelikat



- gebogener oder helikaler Ligand  $\rightarrow$  Gitter



- gebogener oder helikaler Ligand  $\rightarrow$  Schiene



- gebogener Metallkomplex  $\rightarrow$  Schiene



- helikaler Metallkomplex  $\rightarrow$  Gitter



- Doppelhelikat  $\rightarrow$  Gitter



- Z-förmiger Ligand  $\rightarrow$  Schiene



#### b) Kontraktion von linearen Molekülen (linearer Ligand $\rightarrow$ helikaler Komplex)



#### c) Gekoppelte Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegung



**Abbildung 6.** Typen von durch Metallionen induzierten Bewegungsprozessen, in Abhängigkeit der Form der anfänglichen und der resultierenden Architektur (die Startspezies ist die weniger metallierte): Ausdehnung von helikalen Spezies (a), Kontraktion von linearen Spezies (b) und gekoppelte Bewegungen (c).

ähnliche künstliche Faltung/Entfaltung (Windung/Entwindung) mit signifikanten Änderungen der Molekülabmessungen findet man in synthetischen Aminosäureketten,<sup>[48]</sup> aromatischen helikalen Gerüsten,<sup>[49]</sup> adressierbaren Polymeren<sup>[50,51]</sup> oder anderen Spezies,<sup>[52]</sup> wie Peptide oder solche mit biologisch inspirierten Cholat-Rückgraten, wobei Formänderungen, wie Faltung/Entfaltung, Rotation oder lineare Bewegung, in Rückmeldung auf äußere Reize (Licht, Temperatur, Druck, Medium) stattfinden.

Konstitutionelle Dynamik beruht auf der konstitutionell-dynamischen Chemie (CDC),<sup>[53,54]</sup> die einen evolutiven Ansatz für die Erzeugung chemischer Diversität auf sowohl molekularer (dynamisch kovalente Chemie, DCC)<sup>[28,53]</sup> als auch supramolekularer (dynamisch nichtkovalente Chemie, DNCC)<sup>[53]</sup> Ebene verfolgt, wobei reversible kovalente Reaktionen und nichtkovalente inter- oder intramolekulare

Wechselwirkungen ausgeführt werden. Sie steht in Bezug zur Bewegungsdynamik von molekularen Strängen durch den dynamischen Austausch konstitutioneller Komponenten, die durch reversible kovalente Bindungen verknüpft sind und einen Ligandenstrang erzeugen, der zur Formänderung durch Bindung und Freisetzung von Metallionen in der Lage ist. Dies wird z. B. demonstriert durch die Bildung eines angepassten helikalen Liganden, durch Komponentenaustausch eines anfänglich gefalteten Strangs und seiner Entfaltung, angetrieben durch die Bindung von Metallkationen und die Bildung eines Gitter-Komplexes.<sup>[29]</sup>

#### 4.2. Strategien für molekulare Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegungen

Die Architekturen der freien und der komplexierten Zustände der polyheterocyclischen Liganden entsprechen den Ausgangs- und Endzustände der potenziellen dynamischen Bewegungsprozesse, unter Einbezug der reversiblen Faltung/Entfaltung der molekularen Stränge durch Koordination und Freisetzung von Metallionen (Tabelle 2). Die Umwandlung zwischen den freien und komplexierten Zuständen der polyheterocyclischen Stränge kann durch eine reversible Wechselwirkung mit Metallkationen gewährleistet werden, indem die Formcodons des Ausgangszustandes in die des Endzustandes umgewandelt werden. Folglich können durch die Bindung von Metallionen helikale Ligandenstränge in Komplexe mit linearer Gestalt umgesetzt werden, oder umgekehrt, nehmen lineare Liganden eine helikale Struktur im komplexierten Zustand an, ohne dass sich dabei die Konstitution der molekularen Einheit ändert.

Solche Umwandlungen können durch einen dreistufigen Prozess realisiert werden:

- 1) Bindung eines Metallkations an die heterocyclische Untereinheit des Ligandenstrangs oder Entfernung des Metallkations, das an den Strang gebunden war.
- 2) Zugabe von kompetitiven Liganden, die die Metallkationen stärker binden als die polyheterocyclischen Liganden und sie dadurch abfangen.
- 3) Modulation der Metallkationenaffinität des kompetitiven Liganden durch externe Faktoren wie Protonierung/Deprotonierung über abwechselnde Zugabe von Säure/Base.

Ein geeigneter kompetitiver Ligand könnte ein acyclisches (z. B. Tris(aminoethylen)amin, tren) oder ein makrocyclisches Polyamin (z. B. Hexacyclen) sein, oder ein makrobicyclischer Kryptand<sup>[55,56]</sup> (z. B. [2.2.2]). Dieser Ligand sollte in der Lage sein, das Metallion reversibel im ursprünglichen Zustand zu binden, und es durch Protonierung freizusetzen, um es somit wieder für die Bindung an den Ligandenstrang bereitzustellen.

Die Liganden und ihre Komplexe können durch Röntgenkristallographie sowie 1D-, 2D-, NOESY- und ROESY-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie charakterisiert werden.

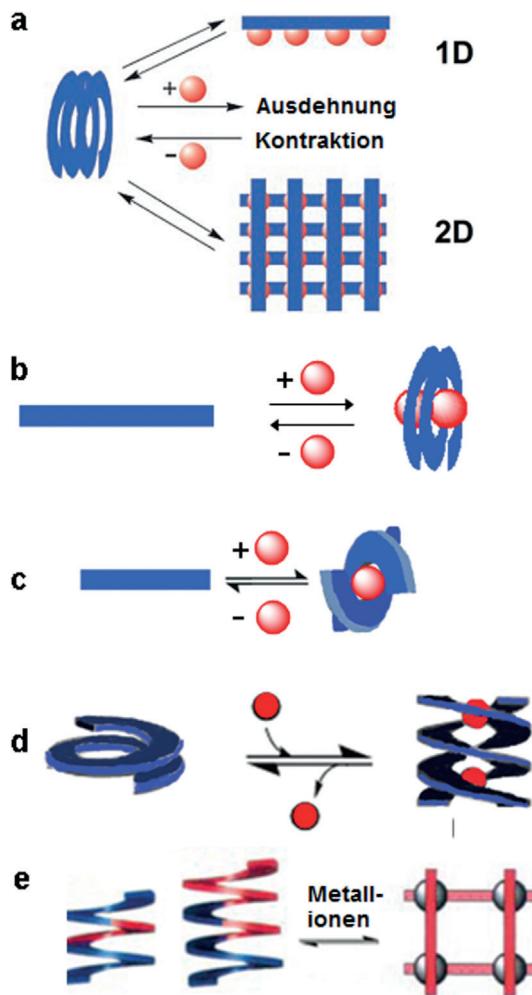
Die Geschwindigkeiten der Windungs-/Entwindungsprozesse werden durch die Geschwindigkeiten der Metallionenkomplexbildung und der Freisetzung durch entweder den un-

tersuchten Ligandenstrang oder das verwendete kompetitive Komplexierungsreagens bestimmt. Es handelt sich generell um schnelle Prozesse (einige Sekunden bis Minuten), die einfach mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden können.

Solche reversiblen Bewegungsprozesse wurden erstmals im Rahmen der Umwandlung von helikalen freien Ligandensträngen in die entsprechenden linearen Komplexe durch das sequenzielle Binden und Freisetzen von einigen Metallionen erreicht (siehe Abbildung 8, Abschnitt 4.3).<sup>[42]</sup> Es eröffnete die einzigartige Gelegenheit, einen reversiblen Bewegungsprozess zu erzeugen, in dem die molekularen Einheiten aufeinanderfolgende Ausdehnungs-Kontraktions-Phasen durch Metallionenaustausch eingehen, ausgelöst und kontrolliert durch die abwechselnde Zugabe von Säure- und Base-Effektoren (Abbildung 8).<sup>[42]</sup> Man kann solche Ausdehnungs-/Kontraktionsprozesse als lineare molekulare Bewegungen ansehen, die durch Säure-Base-Neutralisation angetrieben werden. Einige Arten von Umwandlungen sind in Abbildung 6 dargestellt, wohingegen Abbildung 7 spezifische Beispiele illustriert. Andererseits nehmen  $\alpha,\alpha'$ -verknüpfte (py-py)-Ketten lineare Struktur ein und unterliegen einer Kontraktion durch Umwicklung von Metallionen (Abbildung 4a).<sup>[34a]</sup> Gleiche Prozesse finden in Ligandensträngen statt, in denen die Pyridingruppen durch isostere Hydrazon-einheiten ersetzt wurden.<sup>[26,35]</sup> Außer den Prozessen, die durch Wechselwirkung mit Metallionen moduliert werden, können Formänderungen auch durch Protonierung/Deprotonierung von Strängen (wie Oligopyridin-Carboxamide)<sup>[41]</sup> induziert werden oder andere Faktoren involvieren (Änderung von Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration).<sup>[12b]</sup>

#### 4.3. Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegungen von helikalen Liganden: helikaler Ligand ( $\mathbf{H}_n$ ) $\rightleftharpoons$ linearer Komplex ( $\mathbf{LM}_n$ )

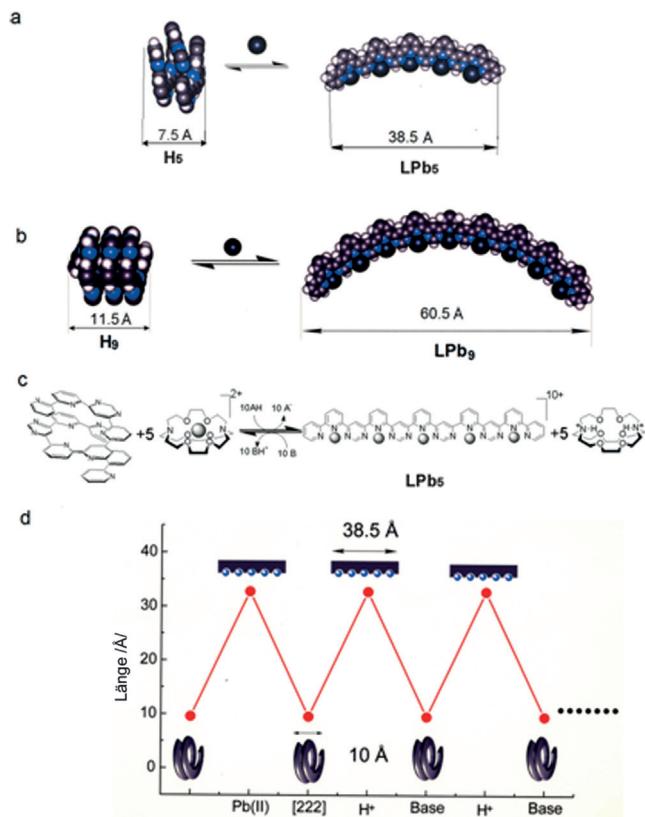
Die gegenseitige Umwandlung helikaler Ligand ( $\mathbf{H}_n$ )  $\rightleftharpoons$  linearer Komplex ( $\mathbf{LM}_n$ ), zwischen gewundenem freien Ligandenstrang und entwundenem Ligandenkomplex, erzeugt eine molekulare Bewegung mit großer Amplitude.<sup>[42]</sup> Die Behandlung des helikalen Liganden  $\mathbf{H}_5$  mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen im Molverhältnis 1:5 führt zum entsprechenden linearen Komplex (Abbildung 6a, 7a, 8a,b). Auf der Codonebene ausgedrückt, werden alle *transoiden* N-C-C-N-Konformationen durch die Metallkomplexbildung in *cisoid* Konformationen überführt. Dieser Prozess induziert auf molekularer Größe- und Orientierung das Entwinden des freien helikalen Liganden und eine starke Änderung seiner Größe. Reversible Impulse von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen wurden erreicht, indem die Eigenschaften des makrobicyclischen Liganden Kryptand [2.2.2] genutzt wurden, der Kryptat-Einschluskomplexe  $[\text{M}^+ \subset 2.2.2]$  mit zahlreichen Metallionen bildet.<sup>[57a]</sup> Insbesondere  $\text{Pb}^{2+}$  bildet sehr stabile Kryptate  $[\text{Pb}^{2+} \subset 2.2.2]$ .<sup>[57b,c]</sup> Protonierung der Brückenkopf-Stickstoffatome führt zur diprotonierten Spezies  $[\text{H}^+ \subset 2.2.2]$  mit Freisetzung der gebundenen  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen aus dem Kryptat. Folglich kann man sich ein Mehrkomponentensystem mit mehreren Auslösern vorstellen, das aus helikalem Ligandenstrang,  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen, Kryptand [2.2.2], einer Säure und einer Base besteht.



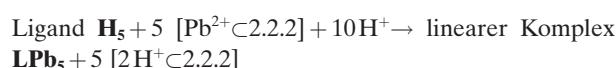
**Abbildung 7.** Bewegungs- und konstitutionell-dynamische Prozesse, induziert durch die gegenseitige Umwandlung zwischen freien Liganden und ihren Metallionenkomplexen: a) reversibles Entfalten eines helikalen Liganden -(h2y/py-pym)- in einem eindimensionalen (1D)<sup>[35a, 42]</sup> oder einem zweidimensionalen (2D)<sup>[35a, 37]</sup> Prozess, b) reversibles Falten eines linearen Liganden -(h2y/py-py)-,<sup>[27]</sup> c) Metall-induziertes Biegen von zwei linearen Strängen mit der Erzeugung eines Doppelhelikates,<sup>[34a]</sup> d) reversible Bildung eines doppelhelikalalen Komplexes des -(py-pym)-Liganden<sup>[38, 39]</sup> und e) durch Metallionen angetriebene Evolution einer dynamischen Bibliothek aus helikalen Liganden durch Entfaltung und Bildung eines [2x2]-Gitter-Komplexes.<sup>[29, 54]</sup>

Veranschaulicht wird dies am Beispiel mit dem Liganden  $\text{py}'-(\text{py-pym})_4\text{-py-py}'$ ,  $\mathbf{H}_5$ , der die folgende Sequenz von Reaktionen durchläuft (Abbildung 8c):

- Entwindung des Ligandenstrangs durch Komplexierung von Metallionen: helikaler Ligand  $\mathbf{H}_5 + n \text{Pb}^{2+} \rightarrow$  linearer Komplex  $\mathbf{LPb}_5$
- Entfernung der Metallionen durch einen kompetitiven Liganden, ein Kryptand, unter Bildung des entsprechenden Kryptats und Freisetzung des freien Liganden in seiner helikalen Form: linearer Komplex  $\mathbf{LPb}_5 + 5 \text{[2.2.2]} \rightarrow$  helikaler Ligand  $\mathbf{H}_5 + 5 \text{[Pb}^{2+}\text{C2.2.2]}$
- Freisetzung der Metallionen aus dem Kryptat-Komplex durch Protonierung, gefolgt von deren Bindung an die nichtprotonierten helikalen Ligandenstränge: helikaler



**Abbildung 8.** Reversible Ausdehnung der helikalen py-pym-Ligand a)  $\mathbf{H}_5$  und b)  $\mathbf{H}_9$  in die linearen Komplexe  $\mathbf{LPb}_5$  bzw.  $\mathbf{LPb}_9$ . c) Modulierung der Windungs-Entwindungs-Bewegung durch gegenseitige Umwandlung von  $\mathbf{H}_5$  und  $\mathbf{LPb}_5$  durch abwechselnde Kationen-Bindung und -Entfernung, gekoppelt an die reversible protonierungsabhängige Umwandlung von Kryptand [2.2.2]/Kryptat  $[\text{Pb}^{2+}\text{C2.2.2}]$ . Die grauen Kreise stellen  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen dar;  $\text{AH} = \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{B} = \text{Et}_3\text{N}$ . d) Sequenzielle Modulation der Windungs-Entwindungs-/Kontraktions-Ausdehnungs-Prozesse  $\mathbf{H}_5 \rightleftharpoons \mathbf{LPb}_5$ , ermöglicht durch strukturelles Schalten induziert durch Ionenkomplexbildung/pH-Änderung und Kopplung an einen protonierungsempfindlichen kompetitiven Liganden. Übernommen aus Lit. [42].



- Zugabe einer Base zur Deprotonierung des protonierten Liganden und Abfangen der Metallionen durch Bildung des Kryptat-Komplexes: linearer Komplex  $\mathbf{LPb}_5 + 5 \text{ [2H}^+\text{C2.2.2}] + 10 \text{ (Base)} \rightarrow$  helikaler Ligand  $\mathbf{H}_5 + 5 \text{ [Pb}^{2+}\text{C2.2.2}] + 10 \text{ (Base, H}^+)$

Ausdehnung/Kontraktion wird realisiert als eine kontrollierte Bewegung in einem oszillatorisch-periodischen Modus durch sequenzielle Zugabe von Säure/Base. Dies führt zum Wirkmodus eines linearen Zweitaktmotors mit sehr großer Schlagamplitude und einer Längenänderung um einen Faktor 5, von 7.5 Å zu 38 Å, für den Liganden  $\text{py}'-(\text{py-pym})_4\text{-py-py}'$   $\mathbf{H}_5$  ( $\text{py}' = 2$ -substituiertes Pyridin; Abbildung 8a) und von 11.5 Å zu 60.5 Å für den Liganden  $\text{py}'-(\text{py-pym})_8\text{-py-py}'$   $\mathbf{H}_9$  (Abbildung 8b). Dieser mechanochemische Prozess wird durch Protonierung/Deprotonierung, d.h. durch Säure-Base-Neutralisierungsenergie angetrieben.<sup>[42]</sup>

In einer ähnlichen Abfolge von Operationen wurde die dynamische gegenseitige Umwandlung zwischen der helikalen und der linearen Form eines (hyz-pym)-Molekülstrangs durch die Kopplung der Ionenbindung an den polyheterocyclischen Liganden mit der Bindung der Ionen an einen kompetitiven Liganden erreicht, dessen Affinität durch die Zugabe von Säure/Base moduliert werden konnte. Das Einfangen von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen aus einem schienenartigen Komplex  $\text{LPb}_n$ , bestehend aus der linearen Form des Liganden ( $\text{L}_n$ ), wurde in diesem Fall durch die Verwendung von  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$  (tren)<sup>[35a,58]</sup> als kompetitives Komplexierungsmittel erreicht. Es resultiert in der spontanen Aufwindung des freigesetzten nichtkomplexierten Liganden zur entsprechenden helikalen Form ( $\text{H}_n$ ). Durch Protonierung des  $\text{Pb}^{2+}$ -tren-Komplexes werden die Metallionen wieder freigesetzt, binden erneut an den helikalen Liganden  $\text{H}_n$  und regenerieren die Form  $\text{LPb}_n$ . Anschließende Behandlung mit Base stellt freies tren wieder zur Verfügung, das die Metallionen erneut bindet und den Zyklus von neuem beginnt. Die Fälle von **H<sub>a</sub>4** und **H<sub>10</sub>** sind in Abbildungen 9a,b dargestellt.

Welcher kompetitive Ligand auch verwendet wird, es werden lineare, molekulare, mechanische Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegungen einer Art „künstlichen Muskels“<sup>[59]</sup> erzeugt, die durch reversible ionische Prozesse induziert und durch sequenzielle Säure-Base-Neutralisation angetrieben werden. Diese Bewegungen zeigen im Vergleich zu denen in biologischen oder synthetisch-molekularen Gebilden besonders große Amplituden (mit Ausdehnungsfaktoren bis zu ca. 500–600 % für ein Strang mit 10 Untereinheiten).<sup>[60]</sup> Ignoriert man  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung,<sup>[61]</sup> entspricht die Arbeit, die zur Umwandlung des helikalen Liganden in seine ausgedehnte lineare Form benötigt wird, der gesamten Energie, die zur Überführung aller *transoiden* N-C-C-N-Konformationen (in der Helix) in die *cisoiden* Formen (im ausgedehnten Komplex-Strang) aufgebracht werden muss.

Werte von 25–30  $\text{kJ mol}^{-1}$  wurden für die Umwandlung von 2,2'-Bipyridin aus der *transoiden* in die *cisoiden* Form berechnet,<sup>[20c]</sup> und ein Energieunterschied von ca. 33  $\text{kJ mol}^{-1}$  wurde für die gleiche Umwandlung im Fall von py-pym erhalten.<sup>[63]</sup> Nimmt man an, dass Hydrazone ähnliche Eigenschaften wie Pyridingruppen aufweisen, ergeben sich zwei solcher *transoid*-nach-*cisoid*-Torsionen (jede mit jeweils ca. 30  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) pro terpy-artiger pym-hyz-pym-Koordinationseinheit, d.h. eine Umwandlungsenergie von ca. 60  $\text{kJ mol}^{-1}$  pro Untereinheit und 300  $\text{kJ mol}^{-1}$  insgesamt für den Strang **H<sub>10</sub>** mit 10-Untereinheiten.

Die Auswahl und die Kombination geeigneter heterocyclischer Einheiten bietet die Möglichkeit der Bestimmung einer globalen Form des molekularen Ligandenstrangs, z.B. ein helikal-gefalteter Strang **H<sub>a</sub>4**, gegenüber einem gewellten Zick-Zack-Band, **H<sub>z</sub>4** (Abbildung 9c).<sup>[62]</sup> Des Weiteren gelingt durch Propfen einer gegebenen het-hyz-Abfolge auf eine zentrale heterocyclische Einheit die Kontrolle der Amplitude und insbesondere auch eine Kontrolle der relativen Richtung der Bewegung, die durch die Bindung an Metallionen erzeugt wird. So erreicht man durch den Austausch einer zentralen 4,6-disubstituierten Pyrimidineinheit (pym) durch ein 2,5-disubstituiertes Pyrazin (pz) eine Abnahme der Bewegungsamplitude, aber gleichzeitig, und das ist wesentlich

wichtiger, einen Wechsel in der Natur der relativen Bewegung der durch diese Ringe verbundenen Äste, nämlich von „flatterartigen“ (dis-Sinn) Bewegungen (pym) zu „wirbelartigen“ (con-Sinn) Bewegungen (pz).<sup>[62]</sup> Allgemeiner ausgedrückt, öffnet die geeignete Kombination verschiedener Kodierungseinheiten innerhalb eines Ligandenstrangs den Zugang zur gezielten Erzeugung verschiedener Typen von Strangfaltung sowie spezifisch kombinierter molekularer Bewegungen.

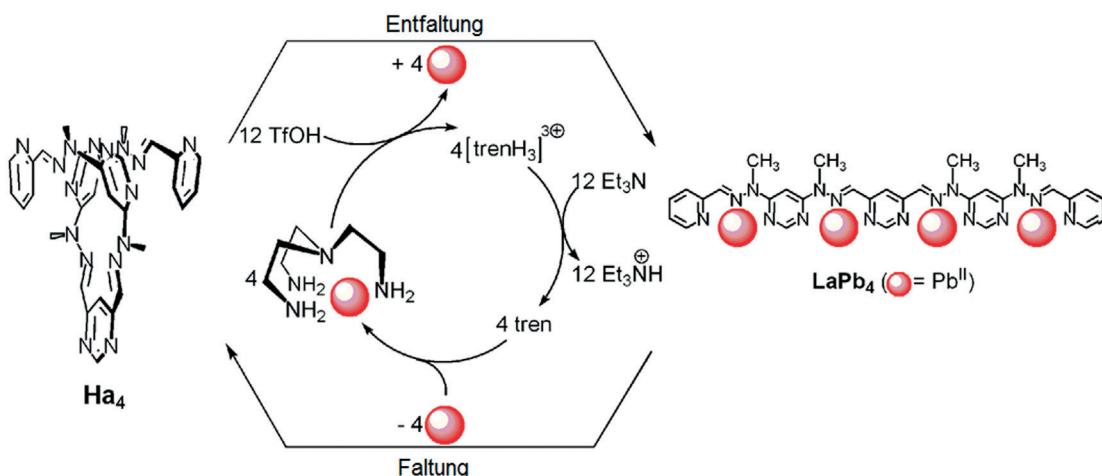
#### 4.4. Helikale Liganden ( $\text{H}_n$ ) $\rightleftharpoons$ gitterartige Komplexe ( $\text{GM}_m$ , $m = n^2$ )

Außer den eindimensionalen (1D) Bewegungsarten kann die Entwindung helikaler Liganden durch die Bindung an Metallionen auch zu orthogonaler Bewegung führen, wenn gitterartige metallosupramolekulare Architekturen, z.B.  $[2 \times 2]$ - oder  $[4 \times 4]$ -Gitter, gebildet werden.<sup>[35–37]</sup> Die Konstruktion solcher gitterartiger Architekturen kann als das Auslösen zweidimensionaler (2D) Bewegung angesehen werden, wobei die molekularen Helices zu linearen Strängen werden, die sich in zwei senkrechten Richtungen ausdehnen (Abbildung 10). Man könnte vermuten, dass es möglich sein sollte, sequenzielle 2D-Ausdehnungs-/Kontraktionsprozesse durch pH-Modulation und dadurch bewirkte reversible Bindung von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen zu induzieren, ähnlich den zuvor beschriebenen Prozessen. Der py'-py-pym-py-py'-<sup>[64]</sup> und der py'-hyz-pym-hyz-py<sup>[35]</sup>-Ligand (**H<sub>a</sub>2**, Abbildung 5f) beinhalten beide zwei terpy-artige Bindungsstellen und bilden quadratische vierkernige  $[2 \times 2]$ -Gitter-Komplexe, definiert durch vier lineare organische Einheiten, die durch oktaedrische Koordination an vier Metallionen (Molverhältnis 1:1) in orthogonaler Orientierung gehalten werden. Die lineare Form der Liganden mit zwei Bindungsstellen im Gitter ist gleich zu der im linearen 1D-Komplex.<sup>[35,64]</sup> Der helikale vierbindige py'-py-pym-py-py'-Ligand **H<sub>b</sub>4** führt durch Binden von  $\text{Pb}^{2+}$ -Kationen an die terpy-artigen Untereinheiten zur Selbstanordnung von drei unterschiedlichen mehrkernigen metallosupramolekularen Nanoarchitekturen, unter Einbezug der entwundenen, koordinierten Form des Liganden.<sup>[37]</sup> Die Art der Architektur hängt vom  $\text{Pb}^{2+}$ /Ligand-Molverhältnis ab:  $2:1 \rightarrow [4 \times 4]$  Gitter,  $3:1 \rightarrow [4 \# 4]$  Doppelkreuz,  $4:1 \rightarrow$  linearer Komplex (Abbildung 10). Die Außenmaße des  $[4 \times 4]$ -Gitters und des  $[4 \# 4]$ -Doppelkreuzes sind  $29 \text{ \AA}$  (Ligandenlänge) und  $10.2 \text{ \AA}$  (Höhe), während die Gesamtvolumina  $V \approx 8.6 \text{ nm}^3$  bzw.  $6.9 \text{ nm}^3$  ausmachen.

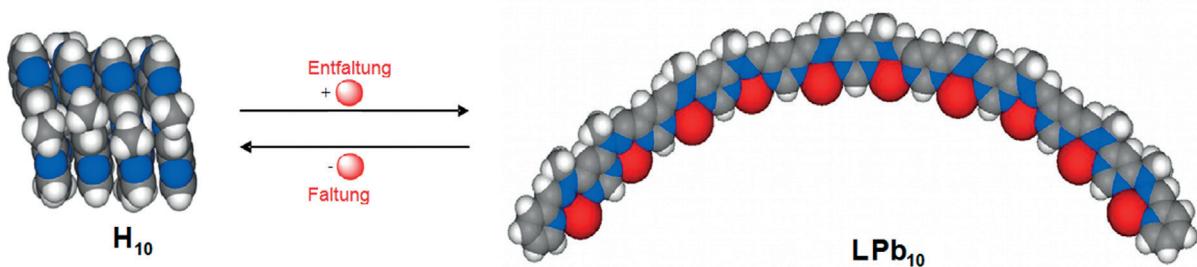
In ähnlicher Weise bildet der helikale vierbindige Ligand **H<sub>a</sub>4** durch Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{Pb}(\text{OTf})_2$  langsam einen 16-kernigen  $[4 \times 4]$ -Gitter-Komplex **GaPb<sub>16</sub>**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen Signale für zwei unterschiedliche – interne und externe – koordinierte entfaltete Liganden auf.<sup>[35a]</sup>

Die Erzeugung molekularer Bewegung in zwei Richtungen durch Entwindung von Liganden und Bildung von gitterartigen und ähnlichen Strukturen verleiht diesen Systemen die Eigenschaften von *zweidimensional nanomechanisch dynamischen Bauteilen*.

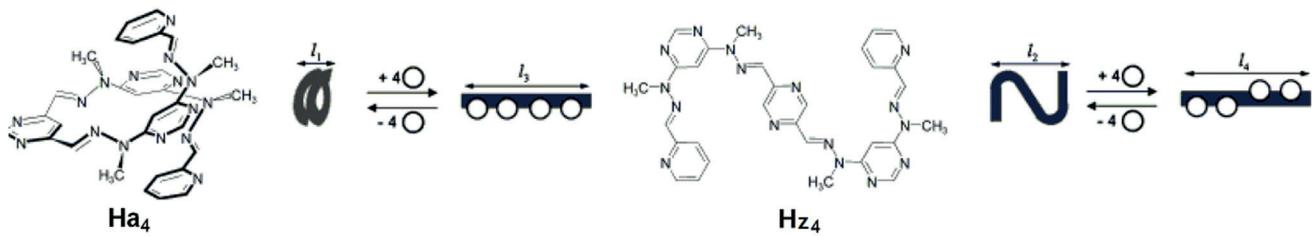
a



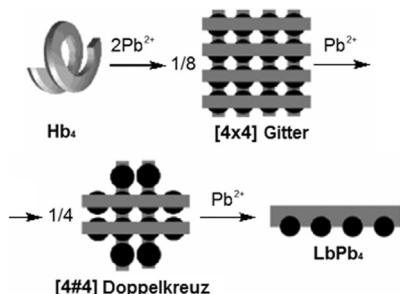
b



c



**Abbildung 9.** Reversible Ausdehnungs-Kontraktions-Bewegung eines Hydrazon-basierten Ligandenstranges. a) Säure-Base-getriebene reversible Ausdehnungs-Kontraktions-Bewegung, erzeugt durch Entwindung/Windung eines helikalen Molekülstranges ( $\mathbf{Ha}_4$ ) nach Bindung an Metallionen ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Der Prozess wird durch sequenzielles Abfangen und Freisetzen der Metallionen durch den kompetitiven Liganden tren ausgelöst, induziert durch Protonierungs-Neutralisations-Reaktionen;  $\text{TfOH} = \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (übernommen mit Erlaubnis aus Lit. [35a]). b) Reversible Ausdehnung des helikalen Liganden  $\mathbf{H}_{10}$  in seinen linearen Komplex  $\mathbf{HPb}_{10}$ <sup>[35a]</sup> (siehe Abbildung 2 e). c) Kontrolle der Amplitude der Bewegung anhand von Kationenkoordination durch die Beeinflussung der globalen Form des molekularen Ligandenstrangs (gefaltete Helix,  $\mathbf{Ha}_4$  gegenüber gewellter Zick-Zack-Form,  $\mathbf{Hz}_4$ ) durch Auswahl und Kombination geeigneter heterocyclischer Einheiten.<sup>[62]</sup> Übernommen mit Erlaubnis aus Lit. [62].



**Abbildung 10.** Umwandlung des helikalen Liganden  $\mathbf{Hb}_4$  (siehe Abbildung 5 c) in den linearen Komplex  $\mathbf{LbPb}_4$  über den entsprechenden  $[4 \times 4]$ -Gitter-Komplex  $\mathbf{GbPb}_{16}$  und den  $[4 \# 4]$ -Doppelkreuz-Komplex. Übernommen aus Lit. [37].

#### 4.5. Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegung von linearen Strängen: linearer Ligand ( $\mathbf{L}$ ) $\rightleftharpoons$ helikaler Komplex ( $\mathbf{HM}_n$ )

Die bereits besprochenen Prinzipien der molekularen Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegungen, basierend auf der Entwindung von helikalen Liganden durch die Komplexbildung von Metallionen, können auch auf den umgekehrten Prozess erweitert werden, d.h. die Aufwindung von linearen Strängen um komplexierte Metallkationen. Berücksichtigt man die Forminformation, die in sechsgliedrigen aromatischen Stickstoffheterocyclen kodiert ist, so erzeugt eine Abfolge von  $\alpha,\alpha'$ -verknüpften (py-py)-Einheiten tatsächlich eine lineare Form in Polypyridinsequenzen. Ähnlich weisen auch (py-hyz)-Analoga eine lineare Gestalt auf.<sup>[27]</sup> Der Ligand

py'-hyz-py-hyz-py'<sup>[65]</sup> ergibt allerdings einen einkernigen zangenartigen Komplex.<sup>[66]</sup> Des Weiteren erzeugt der lineare freie Ligand **L** einen helikalen Komplex **HPb<sub>2</sub>** durch das Winden um zwei Pb<sup>2+</sup>-Ionen. Dies führt zu einem reversiblen Bewegungsprozess, bei dem ein linearer Molekülstrang eine reversible Kontraktion/Verwindung bzw. Ausdehnung/Entwindung durch das Binden bzw. die Freisetzung von Metallkationen eingeht (Abbildung 11). Auch dieser Prozess kann durch die Verknüpfung mit einem externen chemischen Effektor, so wie dem Liganden tren, und der aufeinanderfolgenden Zugabe von Säure/Base reversibel gestaltet werden. Dies führt zu einer linearen Zweitaktbewegung mit sehr großer Amplitude (von 7 Å auf 40 Å), angetrieben durch die Neutralisationsenergie (Abbildung 11).<sup>[27]</sup>

#### 4.6. Helikaler Ligand ( $H_n$ ) $\rightleftharpoons$ doppelhelikaler Komplex ( $DH_n$ )

Die Koordination eines Metallkations an jedes Ende eines helikalen Ligandenstranges vermag zwei (oder drei) solcher Stränge zusammenzuführen und auf diese Weise einen doppelhelikalen (oder dreifachhelikalen) Komplex zu erzeugen. In diesem Prozess unterliegt der einzelne helikale Ligand (ca. 3.6 Å) einer teilweisen Entwindung und der Bildung eines doppelhelikalen Komplexes (ca. 10.3 Å). Dabei ändert sich die Länge (von Ende zu Ende) in Bezug auf den freien Liganden signifikant, und folglich findet eine Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegung<sup>[67]</sup> mit deutlicher Amplitude statt (Abbildung 11a). Ein solcher doppelhelikaler zweikerniger Ag<sup>+</sup>-Komplex **DHb<sub>4</sub>** (für die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes DHc<sub>4</sub>, siehe Abbildung 5e) bildet sich durch die Reaktion des Liganden **Hb<sub>4</sub>** mit AgOTf (Abbildung 12a). Auch hier kann eine reversible Umwandlung zwischen Einfach- und Doppelhelix durch die Kopplung mit einem kompetitiven Kryptanden erreicht werden, der die Ag<sup>+</sup>-Ionen abfängt und nach Protonierung wieder freisetzt (Abbildung 12b). Die Umwandlung zwischen der helikalen Struktur

**Hb<sub>4</sub>** und der doppelhelikalen Struktur **DHb<sub>4</sub>** kann auf diese Weise durch die sukzessive Zugabe von Säure und Base und den dadurch abwechselnden Austausch der Ag<sup>+</sup>-Ionen zwischen Ligand **Hb<sub>4</sub>** und dem [2.2.2]-Kryptanden durchgeführt werden (Abbildung 12b,c).<sup>[38]</sup>

Für den Ligand **Ha<sub>2</sub>** (Abbildung 5f) wurde gefunden, dass Ag<sup>+</sup> bevorzugt an die terminalen hyz-py-Einheiten in einer verzerrt-tetraedrischen Art bindet, d.h. die helikale Struktur des Liganden wird bewahrt und eine Doppelhelix **DH<sub>2</sub>** (für die Röntgenstrukturanalyse, siehe Abbildung 5f) erzeugt, wie es schon für die py-pym-Stränge beobachtet wurde. Reversible Umwandlungen zwischen dem freien gebogenen Liganden **Ha<sub>2</sub>** und dem doppelhelikalen Komplex **DH<sub>2</sub>** ( $[Ag_2 \cdot (Ha_2)_2] (BF_4)_2$ ) kann erneut durch die Zugabe des kompetitiven tren-Liganden und Säure-Base-Neutralisation induziert werden.<sup>[39]</sup>

### 5. Formänderungen induziert durch die gegenseitige Umwandlung verschiedener metallosupramolekularer Architekturen

#### 5.1. Metallionen-modulierte Umwandlung zwischen zwei Metallkomplexen: gebogener „Zangen“-Komplex (**HcPb<sub>1</sub>**) $\rightleftharpoons$ linearer Komplex (**LcPb<sub>2</sub>**)<sup>[68]</sup>

Die Umsetzung<sup>[68]</sup> eines einkernigen zangenartigen gebogenen Pb<sup>2+</sup>-Komplex in den entsprechenden zweikernigen stabartigen Pb<sup>2+</sup>-Komplex ist eine durch Metallionen induzierte Modulation vom Typ Ausdehnungs-/Kontraktionsbewegung zwischen zwei Metallkomplexen unterschiedlicher Form. Dieser Prozess wurde durch den Einbau einer 4,6-disubstituierten Triazineinheit (trz) in den Liganden py'-hyz-trz-hyz-py', **Hc**, ermöglicht, die abhängig vom Pb<sup>2+</sup>/Ligand-Molverhältnis im py-Modus (1:1  $\rightarrow$  zangenartiger, helikaler Komplex **HcPb<sub>1</sub>**) oder im pym-Modus (2:1  $\rightarrow$  stabartiger, linearer Komplex **LcPb<sub>2</sub>**) fungieren.

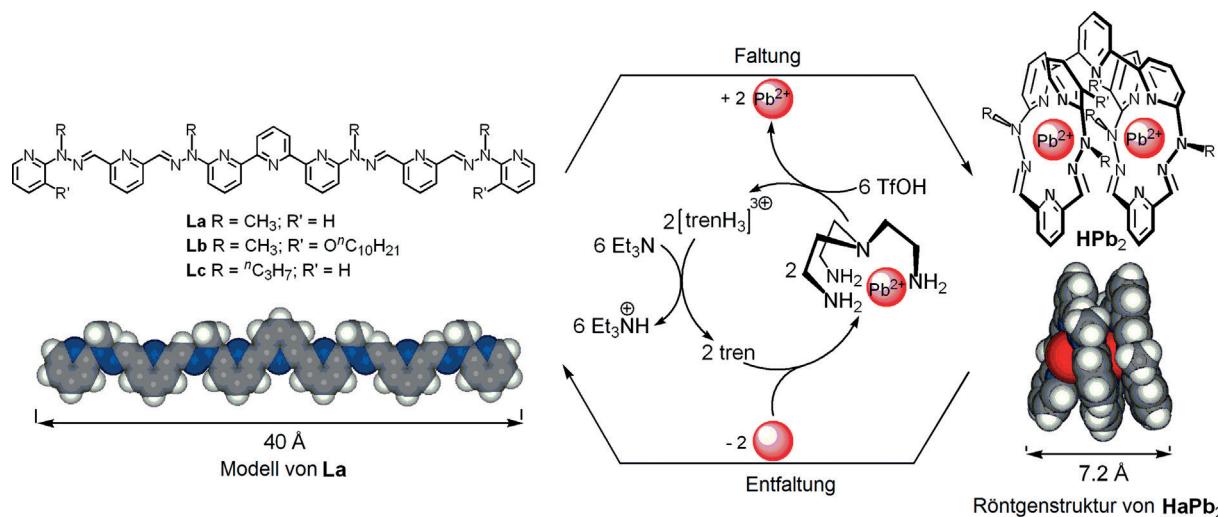
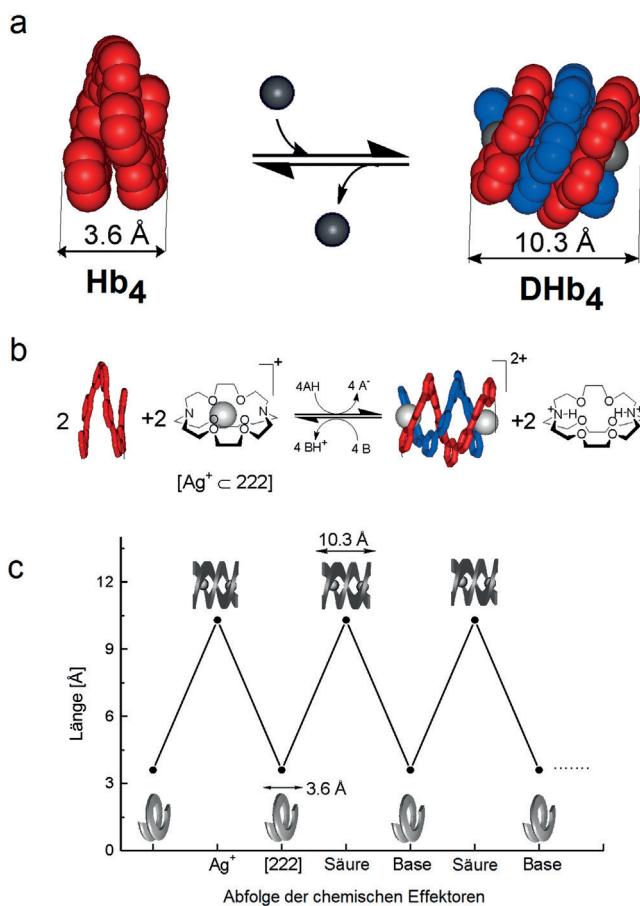
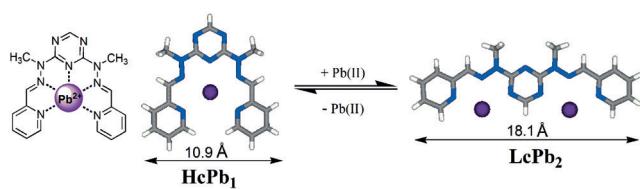


Abbildung 11. Säure-Base-angetriebene reversible Windung/Entwindung, Kontraktions-/Ausdehnungsbewegung von molekularen Strängen ausgelöst durch sequenzielle Bindung und Freisetzung von Pb<sup>2+</sup>-Ionen, induziert durch Protonierung/Neutralisation; TfOH = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Übernommen aus Lit. [27].

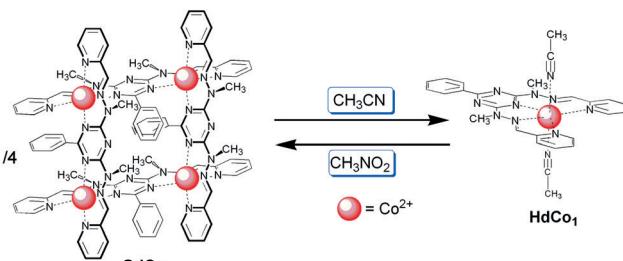


Reversible Bewegung (Abbildung 13) kann durch sukzessive Komplexierungs-Dekomplexierungs-Stufen mithilfe des kompetitiven Liganden (in diesem Fall: tren) und externer Stimuli (Säure/Base) in der beschriebenen Weise erreicht werden.



### 5.2. Lösungsmittelmodulierte Umwandlung zwischen zwei Komplexen: [2 × 2]-Gitter ↔ zangenartiger Komplex<sup>[69]</sup>

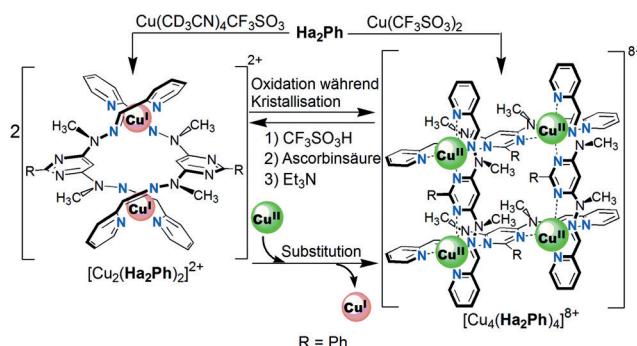
Durch Koordination von Co<sup>2+</sup>-Ionen an den Liganden **Hd** bilden sich unterschiedliche Komplexe, die den Liganden entweder in einer linearen (Gitter-Komplex) oder in einer gebogenen helixartigen Form enthält (Abbildung 14). Das



Lösen von Kristallen des [2 × 2]-Gitter **GdCo**<sub>4</sub> in Acetonitril führt zur langsamen teilweisen Umwandlung (ca. 25 % nach 11 Tagen bei 55 °C) in den Zangenkomplex **HdCo**<sub>1</sub>, wie durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie beobachtet wurde. Eine umgekehrte Zangen-in-Gitter-Umwandlung (ca. 70 % nach 4 Tagen bei 70 °C) erfolgte nach Lösen der „Zangen“-Kristalle in Nitromethan. Diese lösungsmittelabhängige Strukturumwandlung kann erklärt werden, wenn man das duale Koordinationsvermögen des Liganden berücksichtigt, das durch das, im Vergleich zu Nitromethan, stärker koordinierende Acetonitril moduliert wird. Der vierkernige Gitterkomplex wird im schwächer koordinierenden Lösungsmittel gebildet, wobei die Koordination des Co<sup>2+</sup> ausschließlich durch den Liganden übernommen wird. Andererseits stabilisiert das stärker koordinierende Acetonitril den Komplex in der Zangenform, der das Binden von Lösungsmittelmolekülen an die Co<sup>2+</sup>-Zentren ermöglicht. Ein Vermittler mit besserem Koordinationsvermögen an Co<sup>2+</sup>, z. B. Propylamin, beschleunigt die Gitter-in-Zangen-Umwandlung, indem er die Dissoziation des Gitterkomplexes erleichtert und den Zangenkomplex stabilisiert (Abbildung 14).

### 5.3. Doppelhelikat-Gitter-Umwandlung<sup>[70a]</sup>

Die gegenseitige Umwandlung zwischen verschiedenen Formen eines bestimmten Strangs in einem Komplex kann auch durch die Modifikation des Koordinationsverhaltens des Metallkations erreicht werden, z. B. durch Änderung der Oxidationsstufe (Abbildung 15). So bildet ein gebogener Bishydrazonligand ein Doppelhelikat<sup>[70a]</sup> mit vierfach koordinierten Cu<sup>+</sup>-Ionen<sup>[70b]</sup> und einen [2 × 2]-Gitter-Komplex nach Oxidation zu Cu<sup>2+</sup>. Damit einhergehend ändert sich der Abstand der Zentren der terminalen Pyridinringe von ca. 8 Å auf ca. 13.5 Å. Das Gitter kann durch Protonierung, Reduktion mit Ascorbinsäure und Neutralisation wieder in das Doppelhelikat überführt werden.

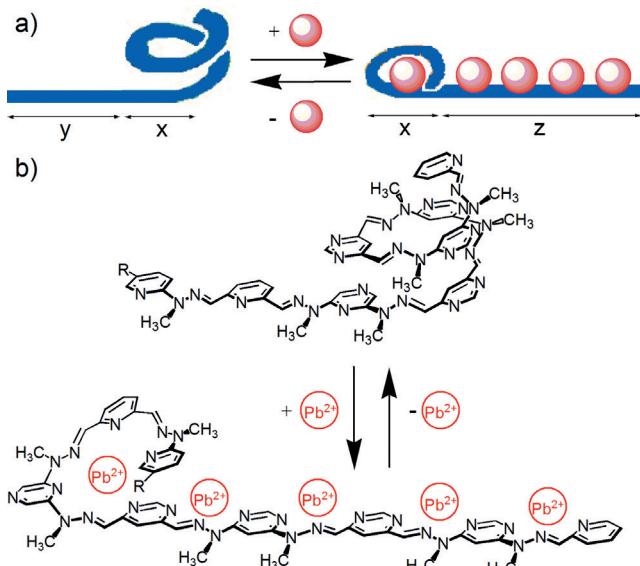


**Abbildung 15.** Umwandlung zwischen einem  $\text{Cu}^+$ -Doppelhelikat und einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gitter. Beide Komplexe werden durch den gleichen Hydrazon-Liganden  $\text{Ha}_2\text{Ph}$  aufgebaut. Übernommen aus Lit. [70a].

Wie die obigen Beispiele zeigen, gibt es einige Möglichkeiten, um durch den Entfaltungs-Faltungs-Ansatz nanomechanische Bewegungen von unterschiedlichster Amplitude reversibel zu gestalten. Doch solche Prozesse können auch durch Variation der Konstitution induziert werden. Hier resultiert eine Entfaltung/Faltung aus dem Einbau/Ausbau von Untereinheiten, der neue Konformationen erzwingt und zur Bildung neuer Liganden und Komplexe führt.

## 6. Gekoppelte molekulare Bewegungen in polyheterocyclischen Hybridsträngen<sup>[71]</sup>

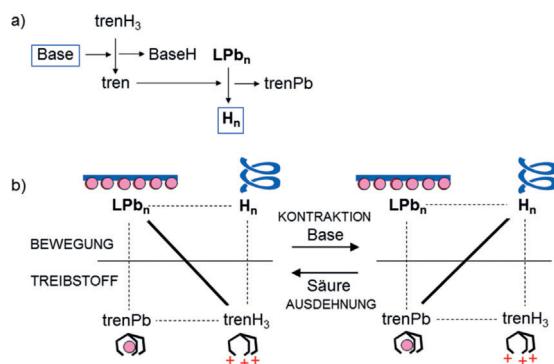
Ein besonders eindrucksvoller Typ molekularer Bewegung kann erwartet werden, wenn alternierende Ausdehnungs-Kontraktions-Bewegungen in unterschiedlichen Domänen eines einzelnen Moleküls kombiniert<sup>[72a,c-e]</sup> werden. Solche Prozesse wurden tatsächlich in formhybriden polyheterocyclischen Strängen ermöglicht, wobei ein lineares Motiv mit einem helikalen Motiv verknüpft ist, was zu einem gemischten Liganden führt, der in seiner freien, nichtkomplexierten Form einen nichtgefalteten Teil ( $y$  in Abbildung 16) und einen gefalteten Teil ( $x + z$  in Abbildung 16)<sup>[71]</sup> aufweist. Durch Reaktion mit Metallkationen erwartet man vom linearen Teil eine Faltung und vom gefalteten Teil eine Entfaltung. Dies wird bei Zugabe von  $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  zu einem solchen Hybridliganden beobachtet (Abbildung 16). Zur Rückführung in die anfängliche Gestalt der linearen und helikalen Domäne des nichtkomplexierten Liganden wird tren zugegeben. Protonierung<sup>[72b]</sup> von tren zu  $\text{trenH}_3^{3+}$  führt zur Freisetzung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen, die wiederum an den Liganden binden und eine neue gekoppelte Bewegung induzieren. Schließlich liefert die Deprotonierung von  $\text{trenH}_3^{3+}$  durch eine kompetitive Base ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) tren, das wieder  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen bindet und den freien Liganden regeneriert. Der vollständige Prozess erzeugt eine gekoppelte molekulare Bewegung, bei der die Faltung/Entfaltung und Ausdehnung/Kontraktion zwischen zwei Domänen des gesamten Strangs oszillieren.



**Abbildung 16.** Gekoppelte molekulare Bewegungen, erzeugt durch einen Hybridliganden, der sowohl eine lineare als auch eine helikale Domäne enthält, die bei Bindung und Entfernung von Kationen gegenseitige Bewegungsprozesse ausführen: a) schematische Darstellung; b) Strukturformeln. Übernommen aus Lit. [71].

## 7. Netzwerk-Darstellung von durch Effektoren induzierten Bewegungsprozessen

Die Beziehungen zwischen den Mitgliedern einer konstitutionell-dynamischen Bibliothek können anhand eines Netzwerks dargestellt werden, das die agonistischen und antagonistischen Verhältnisse der Konstituenten definiert.<sup>[44b,54b]</sup> Die hier besprochenen, durch Effektoren induzierten Formänderungen können gleichermaßen anhand eines quadratischen *bewegungsdynamischen Netzwerks* angeordnet werden, das die Einheiten, die die induzierten Formumwandlungen eingehen, verknüpft. Die beschriebenen Bewegungsdynamiken beruhen auf der Einwirkung von Metallionen (oder eventuell anderen Effektoren) und werden durch Protonierung/Deprotonierung moduliert. Die Zugabe von Metallionen zu den Ligandensträngen führt zur Komplexierung und bewirkt den ersten Bewegungsschritt. Anschließende Zugabe eines kompetitiven Liganden fängt die Kationen ab und entzieht sie dem komplexierten heterocyclischen Strang, der wieder seine anfängliche Ligandengestalt einnimmt. Danach führt die Zugabe von Säure zur Protonierung des kompetitiven Liganden und der Freisetzung der Kationen aus dem Kompetitor-Komplex, sodass sie erneut an den Ligandenstrang binden können, und der Zyklus (das Netzwerk) abgeschlossen ist. Die Zugabe jedes der Stimuli (Säure/Base)<sup>[72b,f]</sup> induziert eine Anpassung des Systems durch die Reorganisation der Koordinations- und Protonierungs/Deprotonierungszustände mit dem passenden Liganden oder Kompetitor. Diese gegenseitigen Umwandlungen können in einem quadratischen Netzwerk dargestellt werden, in dem die vier Eckpunkte dem freien Liganden, dem komplexierten Liganden, dem komplexierten Kompetitor und seiner protonierten Form entsprechen, wie in Abbildung 17



**Abbildung 17.** a) Darstellung der bewegungserzeugenden Umwandlungen: Zugabe einer Base zu einer Mischung der protonierten Form  $\text{trenH}_3^{3+}$  von tren (stilisierte Darstellung) erzeugt den tren-Liganden, der die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen aus dem  $\text{LPb}_n$ -Komplex abfängt und erzeugt den freien Ligand  $\text{H}_n$  (siehe auch Abbildungen 9 und 11). b) Darstellung der metallinduzierten reizmodulierten Bewegung in einem quadratischen bewegungsdynamischen Netzwerk. Ladungen und stöchiometrische Koeffizienten sind der Einfachheit halber nicht dargestellt.

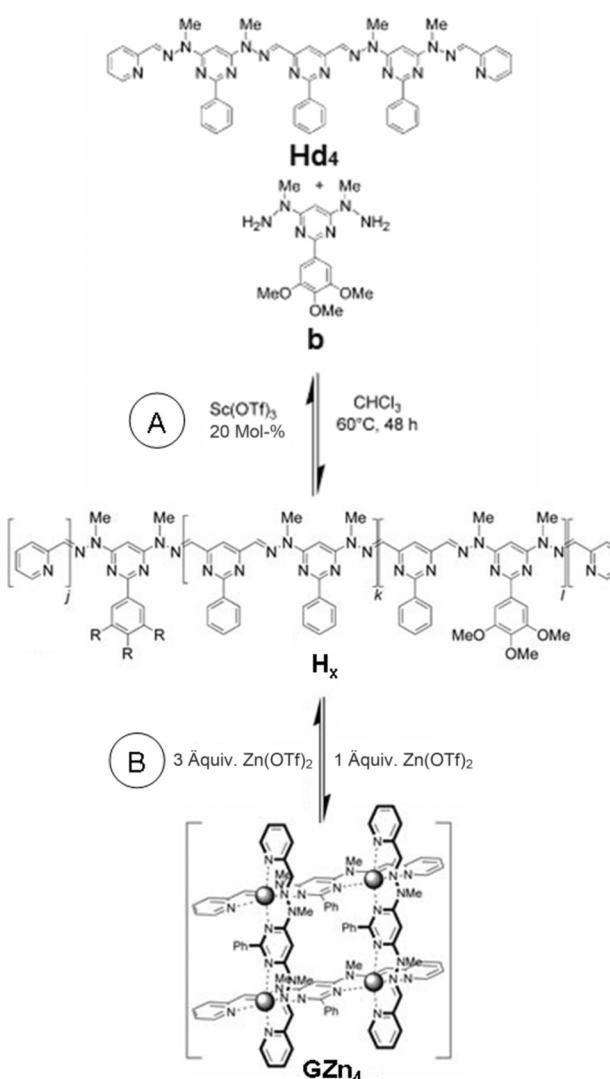
für  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen und tren als kompetitivem Liganden dargestellt. Die Ecken verknüpfen antagonistische Spezies und die Diagonalen verbinden die Agonisten.<sup>[54b]</sup>

## 8. Formänderung von polyheterocyclischen Strängen induziert durch konstitutionelle Modifikationen

Konstitutionell-dynamische Variationen führen durch die gegenseitige Umwandlung von Konstituenten mit unterschiedlicher Molekülgestalt ebenfalls zu reversiblen bewegungsartigen Prozessen. Unter den erwähnten molekularen Ligandensträngen sind Liganden mit hyz-Einheiten geeignete Kandidaten, da ihre  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen einen reversiblen Komponententausch und molekularen Umbau zulassen (Abbildung 18).<sup>[29,73]</sup>

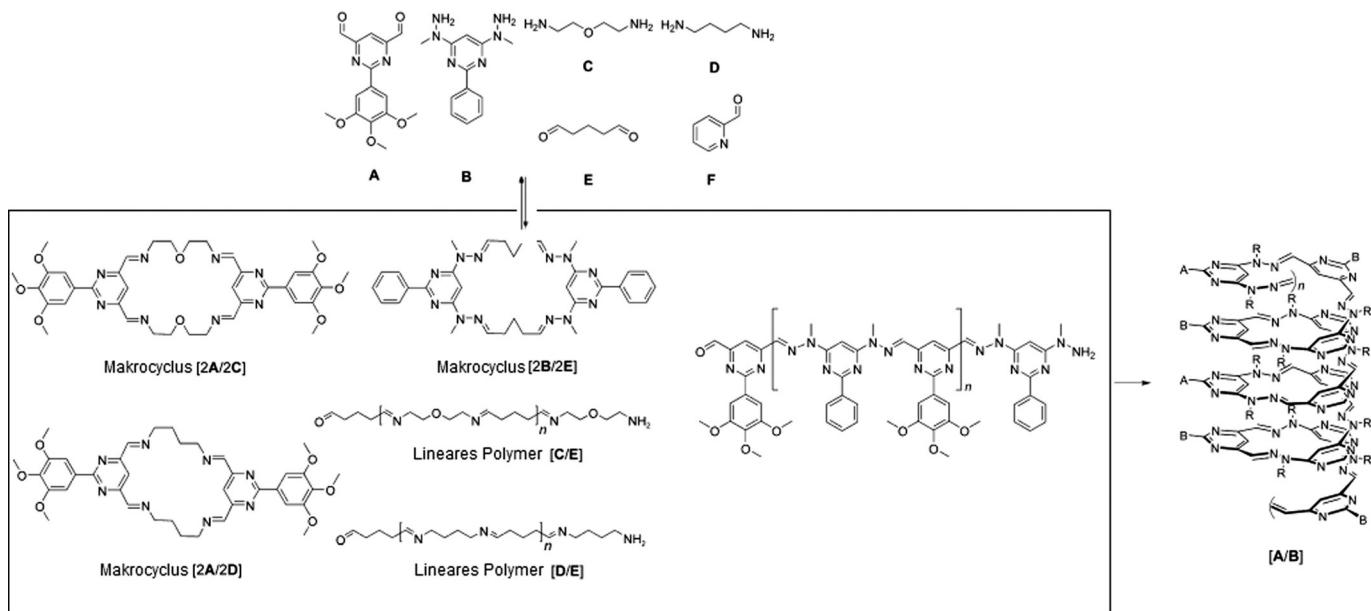
Ein helikaler Strang mit einer Windung, aufgebaut aus vier Hydrazongruppen **Hd<sub>4</sub>**, tauscht, katalysiert durch  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ , zwei seiner Bishydrazinkomponenten mit dem Bis-hydrazin **b** aus (Abbildung 18). Dies führt zur vollständigen Rekombination zwischen **Hd<sub>4</sub>** und **b** und zur Bildung einer konstitutionell-dynamischen Bibliothek aus 28 Verbindungen, die ausgedehnte Helices **H<sub>x</sub>** aus bis zu zehn Hydrazoneinheiten (mit mehr als drei Windungen) einschließt. Die Behandlung dieser dynamischen Bibliothek mit  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  verschiebt das Gleichgewicht zugunsten von zweibindigen Ligandensträngen, da diese durch Koordination an Metallionen den  $[2 \times 2]$ -Gitter-Komplex **GZn<sub>4</sub>** bilden können (als das hauptsächlich vorliegende vierkernige Gitter; Abbildung 18). Das Resultat entspricht einer Entfaltung des freien helikalen Ausgangsstrangs in den linearen Ligand im Gitterkomplex.

Umgekehrt wurde die konstitutionelle Evolution einer dynamisch-kovalenten Bibliothek makrocyclischer Komponenten in polyaromatischen helikalen Strängen durch Drei- oder Vier-Komponenten-Austauschreaktionen erreicht. Die



**Abbildung 18.** A) Erzeugung einer hochdiversen dynamisch-kovalenten Bibliothek aus helixcodierten molekularen Strängen durch die Rekombination zwischen der helikalen Verbindung **Hd<sub>4</sub>** mit vier hyz-Einheiten und dem Dihydrazin **b** in  $\text{CDCl}_3$ . B) Durch die Koordination von Metallkationen wird die Evolution der dynamischen Bibliothek aus **H<sub>x</sub>**-Komponenten angetrieben; die Zugabe von  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  führt zur verstärkten Bildung des Ligandenstranges, der im  $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex **GZn<sub>4</sub>** vorliegt. In diesem Prozess entwinden sich die helikalen Einheiten zur linearen Form, die im Komplex vorliegt.<sup>[29,73]</sup> Helikale Stränge **Hd<sub>4</sub>** und **H<sub>x</sub>** sind zur besseren Übersicht in der linearen Form dargestellt. Übernommen aus Lit. [29].

Erzeugung der ausgedehnten helikalen Stränge in hoher Ausbeute könnte auf die bevorzugte Bildung einer kompakten Struktur resultierend aus einer helikalen Umwicklung zurückzuführen sein (Abbildung 19). In Bezug auf die Größenänderung wandelt dieser Prozess makrocyclische Konstituenten in ausgedehnte helikale Strukturen um.<sup>[74]</sup>

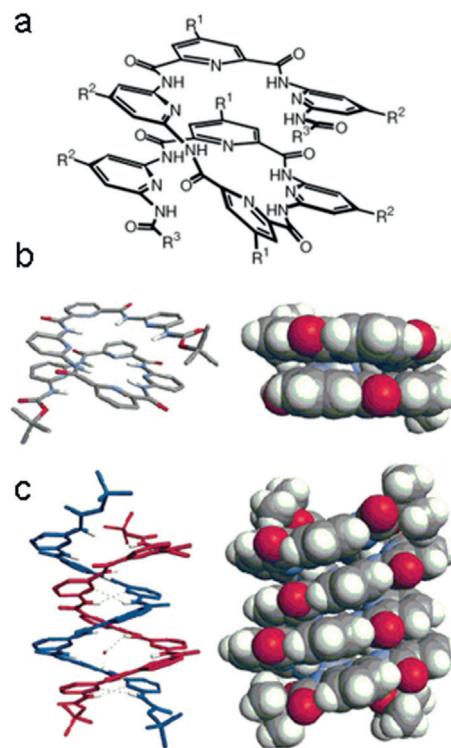


**Abbildung 19.** Dynamische Imin- und Hydrazon-Bibliothek mit Produkten aus der Kondensation von Carbonyl- (A,E) und Amino-Komponenten (B,C,D) mit der abschließenden Verstärkung des helikalen Polymers [A/B], das durch die Polykondensation von Pyrimidindialdehyd A und Pyrimidinbischydrin B<sup>[74]</sup> entsteht. Laterale Gruppen (R=Me, A=Ph, B=3,4,5-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) sind nicht gezeigt (rechts). Übernommen aus Lit. [74].

## 9. Formerzeugung und protoneninduzierte molekulare Bewegungen in helikalen polyheterocyclischen Strängen mit Wasserstoffbrücken

### 9.1. Durch Wasserstoffbrücken induzierte helikale polyheterocyclische Stränge

Polyheterocyclische Stränge mit eingebauten Faltungscodons basierend auf Wasserstoffbrücken wurden für die Erzeugung helikal gefalteter molekularer Stränge maßgeschneidert. Unter anderem wurden Sequenzen aus Oligopyridincarboxamiden, R-(CO-NH-py-NH-CO-py)<sub>x</sub>-CO-NH-py-NH-CO-R, aufgebaut aus alternierenden Dicarboxypyridinen und Diaminopyridinen, synthetisiert und untersucht.<sup>[75]</sup> Sie liegen in helikaler Struktur vor, wie durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Helikal vororganisierte Oligopyridin-Dicarboxamid-Stränge mit fünf oder sieben (Abbildung 20) Pyridinringen gehen außerdem durch Dimerisierung in doppelhelikale supramolekulare Architekturen über. Die verschiedenen Vertreter von Wasserstoffbrücken-basierten Foldameren, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, sind bereits ausführlich besprochen worden und werden hier nicht weiter berücksichtigt.<sup>[13]</sup> Allerdings ermöglicht die Kombination der von Heterocyclen-basierten Codons mit Wasserstoffbrücken einen Wechsel von linearer und helikaler Form in hybriden molekularen Strängen durch den Austausch zwischen Pyridin- und Pyrimidingruppen.<sup>[75d]</sup>



**Abbildung 20.** a) Gefaltete helikale Struktur des 7-py-Oligopyridincarboxamides, R<sup>1</sup>=OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>; b) Kristallstruktur einer einzelnen Helix Hg<sub>4</sub> (übernommen aus Lit. [75b]). c) Kristallstruktur des Doppelhelix-Dimer (Hg<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[75c]</sup> (übernommen aus Lit. [75c]).

## 9.2. Gegenseitige Umwandlung zwischen zwei Zuständen von durch Wasserstoffbrücken gebundenen molekularen Strängen: Doppelhelix $\rightleftharpoons$ Helix

Helikal vororganisierte Oligopyridin-Dicarboxamid-Stränge dimerisieren unter Bildung von supramolekularen helikalen Doppelsträngen.<sup>[75a-c]</sup> Der Prozess ist für die Dimerisierung des helikalen Strangs **He<sub>4</sub>** in die Doppelhelix (**He<sub>4</sub>**)<sub>2</sub> – bestehend aus zwei verwobenen monomeren Strängen – dargestellt (Abbildung 20). In Bezug auf die Amplitude der Bewegung, die durch die Umwandlung von **He<sub>4</sub>** in (**He<sub>4</sub>**)<sub>2</sub> induziert wird, ist der End-zu-End-Abstand für das Dimer doppelt so groß wie für das Monomer.

## 9.3. Protonenmodulierte molekulare Bewegungen: helikaler Strang ( $H_n$ ) $\rightleftharpoons$ protonierter linearer Strang ( $LH_n$ )

Die beschriebenen ionenmechanischen Zyklen beruhen auf der Komplexierung und der Freisetzung von Metallkationen, um Windungs-/Entwindungsbewegungen eines molekularen Ligandenstranges durch gekoppelte Ionen-/pH-induzierte Strukturänderungen zu erzeugen. Berücksichtigt man das Anwendungspotenzial solcher Bewegungsprozesse in biologischen Systemen, so wäre es wünschenswert, Systeme zu gestalten, die direkt durch Protonierung/Deprotonierung, und ohne Beteiligung von Metallkationenkomplexen, moduliert werden können. Tatsächlich können reversible Falten/Entfaltung durch die Protonierung/Deprotonierung von Pyridin-Oligoamid-Strängen induziert werden,<sup>[41a]</sup> die in Lösung und im Festkörper helikale Konformationen bilden.<sup>[75a-c]</sup>

Die mechanochemische Konsequenz dieser pH-abhängigen Schaltung auf molekularer Ebene ist die Änderung der Länge der Moleküle, von 6 Å (gewundene Form **He<sub>4</sub>**) auf 29 Å (entwundene Form **LHe<sub>4</sub><sup>+</sup>**) für das Heptamer **He<sub>4</sub>** und von 12.5 Å auf 57 Å (entwunden, **LHe<sub>8</sub><sup>+</sup>**) für das Pentadecamer **He<sub>8</sub>** (Abbildung 21).<sup>[76]</sup>

## 10. Dynamische Schaltbauteile: allosterische Änderungen, funktionelle Pinzetten und „Reißverschluss“-Systeme

Die Gestaltung von funktionellen chemischen Systemen mit dem Potenzial zur Informationsspeicherung ist ein wichtiger Aspekt der supramolekularen Chemie.<sup>[77]</sup> Photonische Systeme die dynamische Strukturänderung eingehen, können zwei Arten von Verhalten herbeiführen: a) *lichtinduzierte nanomechanische Prozesse* von molekularen und supramolekularen Systemen, die reversible Veränderung in der Form, ausgelöst durch Licht, aufweisen und dadurch die reversible Modulation einer Eigenschaft wie z. B. elektronische Konjugation erlauben, und b) umgekehrt, *durch Effektoren ausgelöste strukturelle* (konstitutionelle oder konformativ) Änderung der optischen Eigenschaften einschließlich Bauteile, die chemische Prozesse wie Elektronentransfer oder Ionenbindung in spezifische molekulare Bewegung transformieren und die ausgesendeten optischen Signale modulieren.

Von besonderem Interesse sind photoionische Bauteile, die reversible ionische Modulation der optischen Eigenschaften ermöglichen, z. B. eine Modulation der photochemischen Eigenschaften durch Änderung der Form, induziert durch Ionenbindung.<sup>[78]</sup> Dies ist der Fall für die ionische

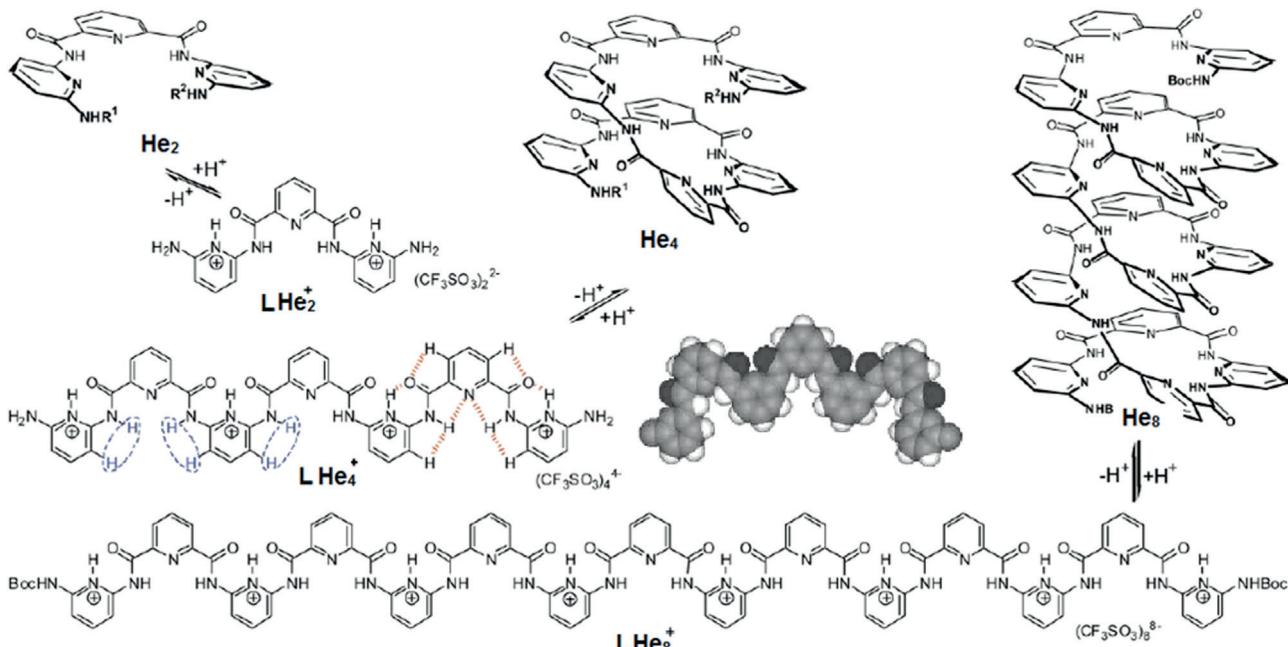
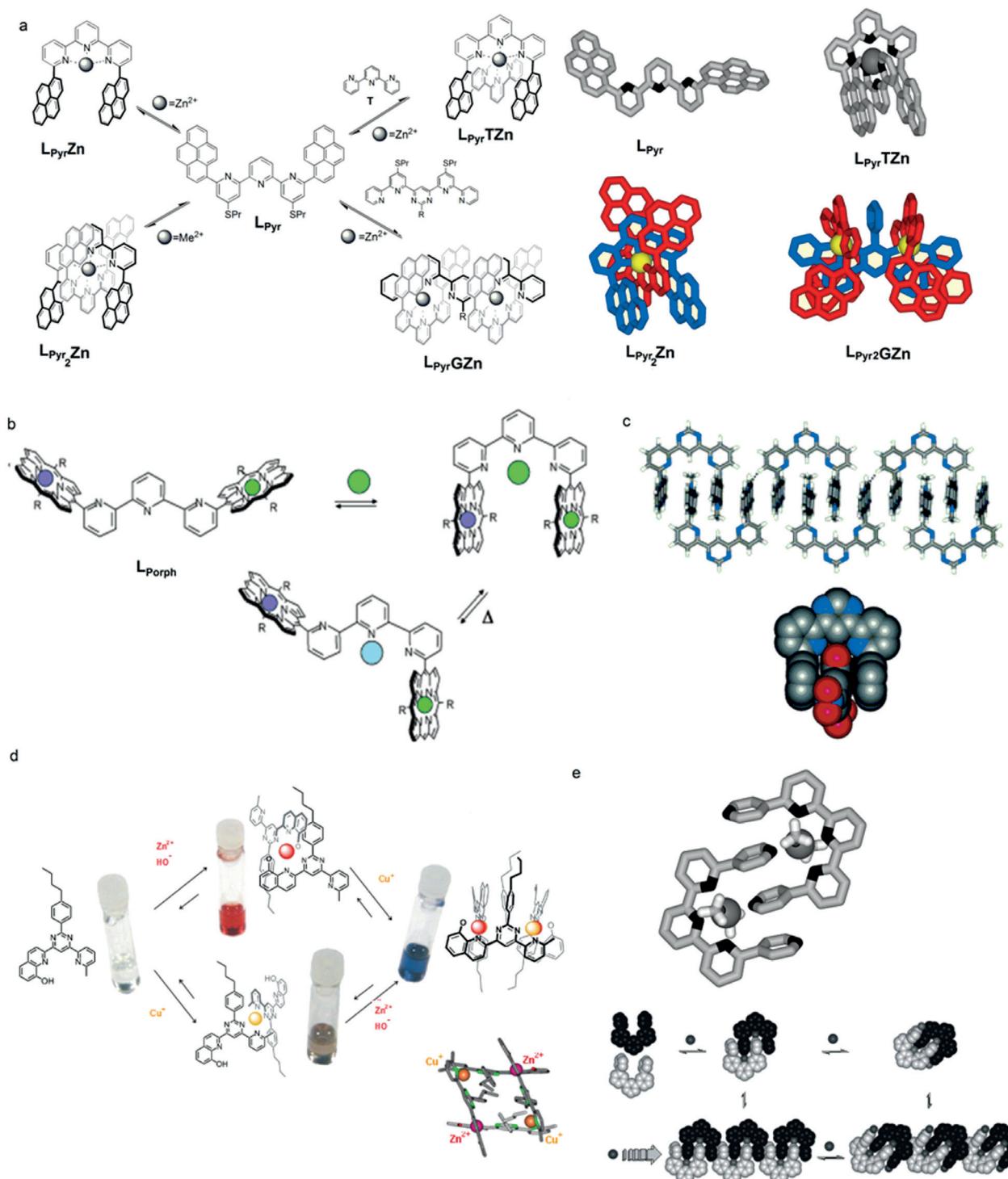


Abbildung 21. Reversible Entfaltung der Oligoamide **He<sub>2</sub>**, **He<sub>4</sub>**, **He<sub>8</sub>** in die entsprechenden ausgedehnten Formen **LHe<sub>2</sub><sup>+</sup>**, **LHe<sub>4</sub><sup>+</sup>**, **LHe<sub>8</sub><sup>+</sup>** durch Protonierung mit TfOH.<sup>[41a]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse des vierfach protonierten Liganden **LHe<sub>4</sub><sup>+</sup>** ist gezeigt (ohne Triflat-Anionen und Lösungsmittelmoleküle). Übernommen aus Lit. [41a].



**Abbildung 22.** Dynamisch-chemische Bauteile. a) Syntheseschemata für dynamische Mehrkomponentenbauteile. Kristallstruktur der ausgedehnten W-Form des freien Liganden  $L_{\text{Pyr}}$ ; Kristallstruktur des U-förmigen Komplexes  $L_{\text{Pyr}}\text{TZn}$ ,  $L_{\text{Pyr}}_2\text{Zn}$  und des schienenartigen Komplexes  $L_{\text{Pyr}}_2\text{GZn}$  (übernommen aus Lit. [78a, b]). b) Dreistufige Prozesse zur Schaltung der Molekülform induziert durch das Binden von Metallionen an die Terpy(bisporphyrin)-Liganden,  $L_{\text{Porph}}$  oder durch Erhitzen. Die unterschiedlichen Farben bedeuten, dass die Porphyrineinheit entweder als freie Base oder koordiniert mit verschiedenen Metallatomen vorliegen kann, die zusätzlich als Auslöser für die Schaltung von der W- in die U-Konformation verwendet werden können. Ditope Liganden wie Amine können auch als Auslöser fungieren, wohingegen Hitze eine reversible Umsetzung in eine andere Spezies bewirkt (übernommen aus Lit. [78c]). c) Molekulare Pinzetten: Selbst- und molekulare Erkennung durch Formschaltung des Rezeptors induziert durch Metallkoordination (übernommen mit Genehmigung aus Lit. [79a]). d) Regioselektive Koordination-Ionenbindung in molekularen Pinzetten (übernommen aus Lit. [81]). e) Seitenansicht der Stabdarstellung und eindimensionale Selbstorganisation von  $\pi$ - $\pi$ -gestapelten metallosupramolekularen „Reißverschlüssen“ und ihre Formschaltung induziert durch Koordination von Metallionen (übernommen aus Lit. [80]).

Modulation der Photolumineszenzeigenschaften in einem Bewegungsprozess durch reversible Schaltung zwischen dem stark lumineszierenden Liganden  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}$  in W-förmigen Zustand und seinem schwach lumineszierenden metallosupramolekularen Komplex  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}\mathbf{TZn}$  in U-Form (Abbildung 22a).<sup>[78a]</sup>

Die Umsetzung des W-förmigen freien Liganden  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}$  in den entsprechenden U-förmigen Liganden im Komplex  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}\mathbf{TZn}$ , ausgelöst durch Ionenkomplexierungs-/dekomplexierung ist in Abbildung 23 dargestellt. Da die effektive Entfernung zwischen den beiden Pyreneinheiten ca. 16.5 Å im W-förmigen Ligand  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}$  und 6.90 Å im U-förmigen  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplex  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}\mathbf{TZn}$  beträgt, erzeugt die  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}\mathbf{L}_{\text{Pyr}}\mathbf{TZn}$ -Umwandlung eine deutliche sequenzielle Ausdehnungs-Kontraktions-Bewegung zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlicher Energie und Lumineszenzintensität. Die Modulierung der Fluoreszenz und der Ausdehnungs-Kontraktions-

Schaltung ist wieder durch die Kopplung an Ionenbindung und Protonierung induziert und durch Säure-Base-Neutralisierung angetrieben.<sup>[78a]</sup>

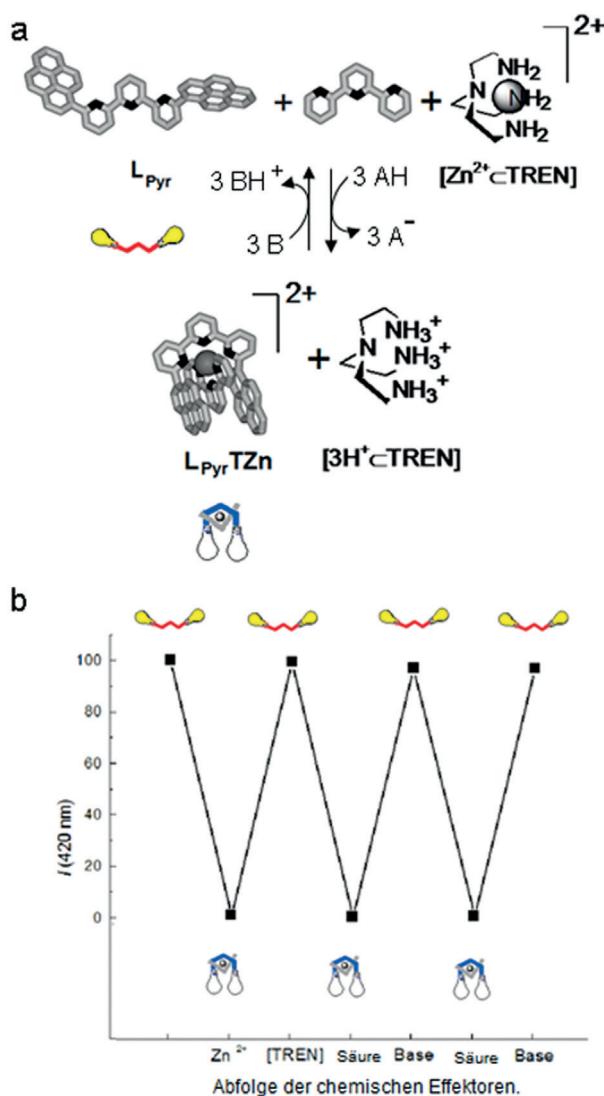
Des Weiteren zeigen Systeme mit multiplen Liganden, die ihre geometrischen Merkmale in einer multivalenten Brücke innerhalb einer Donor-Brücke-Akzeptor-Anordnung anpassen können, attraktive Eigenschaften. In der Tat können Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen benachbarten multiplen chromophoren Stellen durch die Brücke vermittelt werden, wenn diese die elektronische Kopplung des Donors (D) mit dem Akzeptor (A) kontrolliert. Diese Prinzipien können für den Aufbau multichromophorer schienenaartiger Komplexe verwendet werden (Abbildung 22a).<sup>[78b]</sup> Außerdem kann die  $\text{W} \rightleftharpoons \text{U}$ -Schaltung doppelt kontrolliert werden, entweder durch das Binden von Metallionen oder durch ditope Substrate (Diamine) an den  $\text{Zn}^{2+}$ -Porphyrin-Bindungsstellen des Terpy(bisporphyrin)-Liganden, die stark vom konformativen Zustand des Bauteils abhängt (Abbildung 22b).<sup>[78c]</sup>

Metallosupramolekulare Pinzetten<sup>[40b, 79]</sup> oder „Reißverschluss“-Systeme<sup>[80]</sup> repräsentieren einen Schritt in Richtung adaptiver Bauteile, in denen die Substratbindung allosterisch durch die Formschaltung des Rezeptors kontrolliert ist und durch Metallionenkoordination induziert wird (Abbildung 22c<sup>[79a]</sup> und e).<sup>[80]</sup> Außerdem können unterschiedliche konformative Zustände und Aggregationsebenen durch die regioselektive Koordination/Ionenbindung kontrolliert werden (Abbildung 22d).<sup>[81]</sup> Unterschiedliche andere molekulare Konstrukte wurden zum Aufbau selektiver Sensoren und katalytischer Systeme verwendet.<sup>[82]</sup> Noch komplexere schaltbare Resorcinarene wurden synthetisiert, die zwischen einer (geschlossenen) Vasen- und (offenen) Segel-Konformation hin- und herschalten können, resultierend in einer ausgeprägten Ausdehnungs-/Kontraktionsamplitude.<sup>[83]</sup>

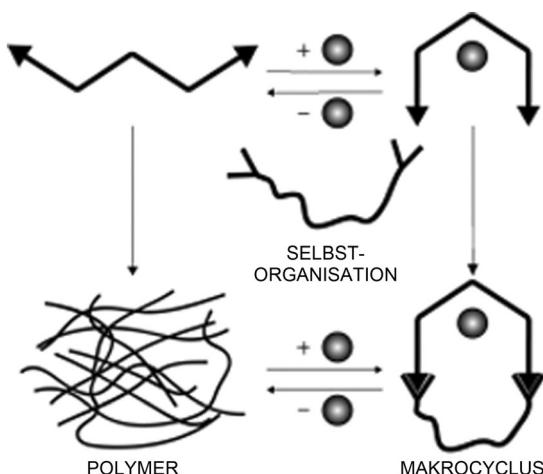
*Konstitutionelle, morphologische und Bewegungsdynamik* können in einem einzelnen System kombiniert werden, indem die morphologische Änderung, ausgelöst durch ein Metallion als Effektor, wiederum eine reversible Umwandlung zweier unterschiedlicher Konstitutionen durch dynamisch-kovalente Prozesse bewirkt.<sup>[84]</sup> Solche Prozesse werden hier nur kurz erwähnt. Sie können z. B. auf der Möglichkeit basieren, einen dreizähnigen terpy-artigen Liganden reversibel zwischen einem „ausgedehnten“ W-förmigen Zustand und einem „kompakten“ U-förmigen Zustand durch Bindung und Entfernung eines Metallions zu schalten (Abbildung 24). Eine solche Schaltung in einem morphologisch kontrollierten System, das reversibel-kovalente Bindungen beinhaltet, wurde durch die gegenseitige Umwandlung eines makrocyclischen und polymeren Zustands demonstriert.<sup>[84]</sup> Verallgemeinert ausgedrückt zeigt dieses Beispiel, dass ein konstitutionell-dynamisches System zwischen zwei unterschiedlichen Konstitutionen durch die kontrollierte Modulation der morphologischen Information geschaltet werden kann.

## 11. Schlussfolgerung

Die hier besprochenen Systeme beschreiben eine Klasse molekularer Einheiten, polyheterocyclische Stränge, die



**Abbildung 23.** a) Ionische Modulation der gekoppelten Schaltung von Fluoreszenz und Ausdehnung/Kontraktion des Systems  $\mathbf{L}_{\text{Pyr}}/\mathbf{L}_{\text{Pyr}}\mathbf{TZn}$  durch sukzessive Zugabe von unterschiedlichen Auslösern; b) Zyklen der Photoschaltung erzeugt durch die Ionen-/pH-induzierte ionomechanische Strukturumwandlung der gekoppelten Fluoreszenz- und Ausdehnungs-/Kontraktionsprozesse. Übernommen aus Lit. [78a].



**Abbildung 24.** Prinzip der Schaltprozesse zwischen einem Polymer und einem Metallomakrocyclus durch gegenseitige Umwandlung von Ligandenkomponenten zwischen W- und U-Form durch Binden und Entfernen von Metallionen in einem dynamisch-kovalenten Prozess. Übernommen aus Lit. [84].

durch die geeignete Wahl struktureller Untereinheiten so gestaltet werden können, dass sie einen spezifischen Faltungszustand aufweisen. Sie fungieren als programmierte molekulare Stellglieder und zeigen kontrollierte Kontraktions-Ausdehnungs-Bewegungen, indem sie, induziert durch die Wechselwirkung mit Metallionen, eine gegenseitige Umwandlung zwischen unterschiedlichen Faltungszuständen eingehen. Sie können somit mechanische Arbeit in periodischer Weise zu leisten, indem sie ionenmechanische Zyklen durchlaufen, die durch Säure-Base-Neutralisation geeigneter Hilfsliganden angetrieben werden. Durch Verwendung rational gestalteter molekularer Komponenten und zielgerichteter chemischer Mechanismen ist es möglich, durch Ionenbindung die Ligandenverwindung/-entwindung in der Art Helix-Kette- und Einfachhelix-Doppelhelix-Umwandlung zu kontrollieren sowie die reversible ionische Modulation physikalischer Eigenschaften (photoionische Bauteile) zu steuern. Die Kopplung von ionisch ausgelösten Strukturänderungen mit der Modifikation der physiko-chemischen Eigenschaften ermöglicht im Prinzip molekulare Signalprozesse einschließlich der Umwandlung ionischer in konformative Signale ähnlich der biologischen Signalweiterleitung. Diese Systeme offenbaren eine Reihe von Bewegungsbauteilen, die regulierbare und definierte Änderung in Gestalt und Amplitude aufweisen und als besonders reizvoll für die Verwendung in komplexeren Systemen mit der Notwendigkeit präziser Form- und Amplitudenkontrolle sein könnten. Außerdem sind solche Bauteile und Prozesse durch ihre kombinierten Eigenschaften – kontrollierte Erzeugung und Umwandlung von Molekülform, dynamisch-kovalenter Diversität sowie potenzielle Ansprechbarkeit – interessant für die Entwicklung eines konstitutionell-dynamischen<sup>[28b,54]</sup> „Selbstaufbau“-Ansatzes für die Nanowissenschaften und Nanotechnologie, in Richtung von Systemen mit steigender Komplexität und angepasstem Verhalten. Ein weiterer Schritt in Richtung gesteigerter Komplexität könnte Liganden mit unterschiedlicher Dimensionalität oder Bibliotheken-Diver-

sifizierung durch Liganden mit reversiblen Strukturumwandlungen durch Komponentenaustausch einbeziehen. Es ermöglicht im Besonderen einen Zugang zur Umsetzung adaptiver Merkmale, in Rückmeldung auf physikalische Stimuli und/oder chemische Effektoren, hin zu einer adaptiven Chemie.<sup>[44b,53,54]</sup>

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4130–4154  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4200–4225

- [1] a) G. E. Schulz, R. H. Schirmer, *Principles of Protein Structure*, Springer, New York, **1979**; b) C.-A. Bränden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, New York, **1998**; c) *Molecular Biology of the Cell: Protein Functions*, 4. Aufl. (Hrsg.: B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter), New York, Garland Science, **2002**, Kap. 3.
- [2] Über den Mechanismus der Proteinfaltung, siehe z.B.: D. J. Brockwell, D. A. Smith, S. E. Radford, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, *10*, 16–25; für die Faltung/Entfaltung von Proteinen in Nanokapseln, siehe: A. Sanfeld, K. Sefiane, A. Steinchen, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *169*, 26–39.
- [3] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, 3. Aufl., Garland, New York, **1994**, Kap. 16.
- [4] *Cytoskeletal and Motor Proteins*, 2. Aufl. (Hrsg.: T. Kreis, R. Vale), Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [5] P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2296–2307; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2424–2436.
- [6] K. Namba, F. Vonderviszt, *Q. Rev. Biophys.* **1997**, *30*, 1–65.
- [7] a) F. A. Samatey, K. Imada, S. Nagashima, F. Vonderviszt, T. Kumasaka, M. Yamamoto, K. Namba, *Nature* **2001**, *410*, 331–337; b) K. Yonekura, S. Maki-Yonekura, K. Namba, *Nature* **2003**, *424*, 643–650.
- [8] C. Mao, W. Sun, Z. Shen, N. C. Seeman, *Nature* **1999**, *397*, 144–146.
- [9] P. Alberti, J. L. Mergny, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 1569–1573.
- [10] R. P. Fahlman, M. Hsing, C. S. Sporer-Tuhten, D. Sen, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1073–1078.
- [11] J. Tumpane, P. Sandin, R. Kumar, V. E. C. Powers, E. P. Lundberg, N. Gale, P. Baglioni, J.-M. Lehn, B. Albinsson, P. Lincoln, L. M. Wilhelmsson, T. Brown, B. Nordén, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 125–129.
- [12] R. D. B. Fraser, T. P. MacRay, E. Suzuki, *J. Mol. Biol.* **1979**, *129*, 463–481.
- [13] 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*, 3893–4012; c) D. W. Zhang, X. Zhao, J. L. Hou, Z. T. Li, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5271–5316; d) I. Huc, S. Hecht, *Foldamers: Structure, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [14] a) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477–487; b) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–191; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72–196; c) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 9–10; d) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530; e) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504–513; f) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; g) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; h) B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358–366; i) A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19–30; j) J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett,

- ACS Nano **2015**, 9, 7746–7768; k) E. R. Kay, D. A. Leigh, Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 10080–10088; Angew. Chem. **2015**, 127, 10218–10226; l) S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, Chem. Rev. **2015**, 115, 10081–10206.
- [15] Spezialausgabe zur Mechanochemie: Chem. Soc. Rev. **2013**, 42, zit. Lit.
- [16] a) E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. Forsyth, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988**, 1450–1451; b) E. C. Constable, Prog. Inorg. Chem. **1994**, 42, 67–137; c) M. Albrecht, Chem. Rev. **2001**, 101, 3457–3497; d) G. Weber, W. Saenger, F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1979**, 18, 226–227; Angew. Chem. **1979**, 91, 234–237; e) J.-M. Suk, V. R. Naidu, X. Liu, M. S. Lah, K.-S. Jeong, J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 13938–13941; f) V. R. Naidu, M. C. Kim, J.-M. Suk, H.-J. Kim, M. Lee, E. Sim, K.-S. Jeong, Org. Lett. **2008**, 10, 5373–5376; g) J.-M. Suk, D. A. Kim, K.-S. Jeong, Org. Lett. **2012**, 14, 5018–5021; h) X. Su, I. Aprahamian, Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 1963–1981; i) D. Ray, J. T. Foy, R. P. Hughes, I. Aprahamian, Nat. Chem. **2012**, 4, 757–762; für andere Faltungs-Entfaltungs- oder Kontraktions-Ausdehnungs-Prozesse, siehe unter anderem: j) Y. Cao, M. O. Wolf, B. O. Patrick, Inorg. Chem. **2013**, 52, 5636–5638; k) E. Berni, B. Kauffmann, C. Bao, J. Lefevre, D. M. Bassani, I. Huc, Chem. Eur. J. **2007**, 13, 8463–8469; l) K. P. Divya, S. Sreejith, C. H. Suresh, D. S. Philips, A. Ajayaghosh, Chem. Asian J. **2013**, 8, 1579–1586; m) H. Saibil, Nature **2013**, 14, 630–642; n) H.-Y. Hu, J.-F. Xiang, Y. Yang, C.-F. Chen, Org. Lett. **2008**, 10, 1275–1278; o) M. Numata, D. Kinoshita, N. Hirose, T. Kozawa, H. Tamiaki, Y. Kikkawa, M. Kanesato, Chem. Eur. J. **2013**, 19, 1592–1598; p) H.-J. Kim, E. Lee, H.-s. Park, M. Lee, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 10994–10995; q) T. Hashimoto, T. Nishimura, J. M. Lim, D. Kim, H. Maeda, Chem. Eur. J. **2010**, 16, 11653–11661; r) E. G. Maayan, Eur. J. Org. Chem. **2009**, 5699–5710; s) R. B. Prince, T. Okada, J. S. Moore, Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, 233–236; Angew. Chem. **1999**, 111, 245–249; t) E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, Nat. Chem. **2011**, 3, 68–73; u) H. Goto, Y. Furusho, E. Yashima, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 109–112; v) A. I. Norman, Y. Fei, D. L. Ho, S. C. Greer, Macromolecules **2007**, 40, 2559–2567; w) Y.-X. Xu, G.-T. Wang, X. Zhao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, J. Org. Chem. **2009**, 74, 7267–7273; x) D. Kanamori, T.-a. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 969–972; Angew. Chem. **2005**, 117, 991–994.
- [17] a) A. Khan, C. Kaiser, S. Hecht, Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 1878–1881; Angew. Chem. **2006**, 118, 1912–1915; b) S. Braun, M. Böckmann, D. Marx, ChemPhysChem **2012**, 13, 1440–1443; c) I. Okamoto, M. Nabeta, Y. Hayakawa, N. Morita, T. Takeya, H. Masu, I. Azumaya, O. Tamura, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 1892–1893; d) P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, P. A. Thiessen, N. A. Hawryluk, T. J. Murray, J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 10475–10488; e) F. Zhang, S. Bai, G. P. A. Yap, V. Tarwade, J. M. Fox, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 10590–10599; f) Y. Zhao, Z. Zhong, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 17894–17901; g) S. Liu, P. Y. Zavalij, Y.-F. Lam, L. Isaacs, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 11232–11241; h) J. Heo, Y.-M. Jeon, C. A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 7712–7713; i) M. Shibata, S. Tanaka, T. Ikeda, S. Shinkai, K. Kaneko, S. Ogi, M. Takeuchi, Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, 52, 397–400; Angew. Chem. **2013**, 125, 415–418; j) T. Sanji, N. Kato, M. Tanaka, Macromolecules **2006**, 39, 7508–7512; k) C. Chen, M. Li, Y. Xing, Y. Li, C.-C. Joedecke, J. Jin, Z. Yang, D. Liu, Langmuir **2012**, 28, 17743–17748; l) M. Waki, H. Abe, M. Inouye, Chem. Eur. J. **2006**, 12, 7839–7847; m) Y. Yoshida, Y. Mawatari, A. Motoshige, R. Motoshige, T. Hiraoki, M. Wagner, K. Müllen, M. Tabata, J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 4110–4116; n) D. Luo, X. Zhang, Y. Shen, J. Xu, L. Shu, Q. Zeng, C. Wang, Chem. Commun. **2014**, 50, 9369–9371; o) D. J. Hutchinson, L. R. Hanton, S. C. Moratti, Inorg. Chem. **2010**, 49, 5923–5934; p) D. J. Hutchinson, L. R. Hanton, S. C. Moratti, Inorg. Chem. **2011**, 50, 7637–7649; q) D. J. Hutchinson, S. A. Cameron, L. R. Hanton, S. C. Moratti, Inorg. Chem. **2012**, 51, 5070–5081; r) D. J. Hutchinson, L. R. Hanton, S. C. Moratti, Inorg. Chem. **2013**, 52, 2716–2728; s) D. J. Hutchinson, M. P. James, L. R. Hanton, S. C. Moratti, Inorg. Chem. **2014**, 53, 2122–2132; t) D. J. Hutchinson, L. R. Hanton, S. C. Moratti, Dalton Trans. **2014**, 43, 8205–8218; u) D. J. Hutchinson, L. R. Hanton, S. C. Moratti, RSC Adv. **2014**, 4, 14550–14556.
- [18] a) H.-J. Kim, Y.-B. Lim, M. Lee, J. Polym. Sci. Part A **2008**, 46, 1925–1935; b) C. M. Goodman, S. Choi, S. Shandler, W. F. DeGrado, Nat. Chem. Biol. **2007**, 3, 252–262; c) H. Juwarker, J.-M. Suk, K.-S. Jeong, Chem. Soc. Rev. **2009**, 38, 3316–3325; d) P. Prabhakaran, G. Priya, G. J. Sanjayan, Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 4006–4008; Angew. Chem. **2012**, 124, 4079–4081; e) G. Guichard, I. Huc, Chem. Commun. **2011**, 47, 5933–5941; f) B. A. F. Le Bailly, L. Byrne, V. Diemer, M. Foroozandeh, G. A. Morris, J. Clayden, Chem. Sci. **2015**, 6, 2313–2322.
- [19] a) G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1995**, 765–766; b) G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, 34, 1122–1124; Angew. Chem. **1995**, 107, 1191–1193; c) J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn, Helv. Chim. Acta **2003**, 86, 3417–3426.
- [20] a) S. T. Howard, J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 10269–10274; b) A. Göller, U.-W. Grummt, Chem. Phys. Lett. **2000**, 321, 399–405; c) G. Corongiu, P. Nava, Int. J. Quantum Chem. **2003**, 93, 395–405. Für strukturelle und spektroskopische Daten, siehe: d) L. L. Merritt, Jr., E. D. Schroeder, Acta Crystallogr. **1956**, 9, 801–804; e) F. Bertinotti, A. M. Liquori, R. Pirisi, Gazz. Chim. Ital. **1956**, 86, 893–898; f) K. Nakamoto, J. Phys. Chem. **1960**, 64, 1420–1425; g) S. Castellano, H. Gunther, S. Ebersole, J. Phys. Chem. **1965**, 69, 4166–4176; h) I. C. Calder, T. M. Spotswood, C. I. Tanzer, Aust. J. Chem. **1967**, 20, 1195–1212; i) V. Barone, C. Minichino, S. Fliszar, N. Russo, Can. J. Chem. **1988**, 66, 1313–1317; j) C. Jaime, J. Font, J. Org. Chem. **1990**, 55, 2637–2644; k) K. Potts, K. A. G. Raiford, M. Keshavarz-K, J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 2793–2807 (Röntgen-Strukturreferenz PEFYAA); l) A. Bolduc, S. Dufresne, G. S. Hanan, W. G. Skene, Can. J. Chem. **2010**, 88, 236–246.
- [21] a) G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Riviere, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, Can. J. Chem. **1997**, 75, 169–182; b) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1997**, 36, 1845–1847; Angew. Chem. **1997**, 109, 1931–1933; c) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, Bull. Soc. Chim. Fr. **1997**, 134, 897–906; d) M. Ohkita, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, Chem. Eur. J. **1999**, 5, 3471–3481; e) E. Boteck, F. Castet, B. Champagne, Chem. Eur. J. **2006**, 12, 8687–8695; f) L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, J.-C. Homo, M. Schmutz, Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, 39, 233–237; Angew. Chem. **2000**, 112, 239–243; g) L. A. Cuccia, E. Ruiz, J.-M. Lehn, J.-C. Homo, M. Schmutz, Chem. Eur. J. **2002**, 8, 3448–3457.
- [22] a) C. Schmuck, Angew. Chem. Int. Ed. **2003**, 42, 2448–2452; Angew. Chem. **2003**, 115, 2552–2556; b) M. Albrecht, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 6448–6451; Angew. Chem. **2005**, 117, 6606–6609.
- [23] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, Helv. Chim. Acta **1991**, 74, 1843–1852.
- [24] M. Barboiu, J.-M. Lehn, Rev. Chim. **2008**, 59, 255–259.
- [25] a) A. Petitjean, L. Cuccia, J.-M. Lehn, H. Nierengarten, M. Schmutz, Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1195–1198; Angew. Chem. **2002**, 114, 1243–1246; b) A. Petitjean, H. Nierengarten, A. van Dorsselaer, J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, 43, 3695–3699; Angew. Chem. **2004**, 116, 3781–3785.
- [26] a) K. M. Gardinier, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, Chem. Eur. J. **2000**, 6, 4124–4131; b) J.-L. Schmitt, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas

- kas, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1598–1624; c) M. Barboiu, M. Ruben, G. Blasen, N. Kyritsakas, E. Chacko, M. Dutta, O. Radenovich, K. Lenton, D. J. R. Brook, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 784–789.
- [27] A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 2024–2025.
- [28] a) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2455–2463; b) P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3652–3711; c) S. Ladame, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 219–226; d) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 898–952; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 938–993; e) *Dynamic Combinatorial Chemistry: in Drug Discovery, Bio-organic Chemistry and Materials Science* (Hrsg.: B. L. Miller), Wiley, Hoboken, **2010**; f) *Dynamic Combinatorial Chemistry* (Hrsg.: J. N. H. Reek, S. Otto), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [29] N. Giuseppone, J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4902–4906; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5010–5014.
- [30] H. Abe, D. Murayama, F. Kayamori, M. Inouye, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6903–6909.
- [31] *Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics* (Hrsg.: G. Maayan, M. Albrecht), Wiley, **2013**.
- [32] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565.
- [33] a) C. Piguet, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, 34, 361–391; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062; c) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013–10059; d) O. Mamula, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, 87–95.
- [34] a) M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Rev. Chim.* **2006**, 57, 909–914; b) A. R. Stefankiewicz, M. Walesa, P. Jankowsky, A. Ciesielski, V. Patroniak, M. Kubiki, Z. Hnatejko, J. Harrowfield, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2910–2920.
- [35] a) A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, R. Graff, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4503–4522; b) für zweikernige Cu<sup>II</sup>-Stäbe, siehe: N. Parizel, J. Ramírez, C. Burg, S. Choua, M. Bernard, S. Gambarelli, V. Maurel, L. Brelot, J.-M. Lehn, P. Turek, A.-M. Stadler, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10951–10953.
- [36] a) Für Übersichtsartikel über Gitterkomplexe, siehe: 1) L. K. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 193–206; 2) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644–3662; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3728–3747; 3) L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2008**, 1661–1675; 4) L. N. Dawe, K. V. Shubaev, L. K. Thompson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2334–2359; 5) A.-M. Stadler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4751–4770; b) J. Ramírez, A.-M. Stadler, J. Harrowfield, L. Brelot, K. Ris-sanen, J.-M. Lehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2435–2444; c) M. Barboiu, E. Petit, A. van der Lee, G. Vaughan, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 484–486.
- [37] M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10257–10265.
- [38] M. Barboiu, G. Vaughan, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 763–769.
- [39] A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, G. Vaughan, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 59–68.
- [40] a) A. Petitjean, J.-M. Lehn, R. G. Khouri, A. DeCian, N. Kyritsakas, *C. R. Chim.* **2002**, 5, 337–340; b) A. Petitjean, F. Pun-toriero, S. Campagna, A. Juris, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3878–3892.
- [41] a) E. Kolomiets, V. Berl, I. Odriozola, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2003**, 2868–2869; b) C. Dolain, V. Maurizot, I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2738–2740; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2844–2846.
- [42] M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 5201–5206.
- [43] M. Barboiu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7466–7476.
- [44] a) J.-P. Kintzinger, J.-M. Lehn, *Mol. Phys.* **1971**, 22, 273–287; b) siehe auch Abbildung 6 in J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2836–2850; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2906–2921.
- [45] *Soft Matter*, Bd. 1 (Hrsg.: G. Gompper, M. Schick), Wiley-VCH, Weinheim, **2005** und *Soft Matter*, Bd. 2 (Hrsg.: G. Gompper, M. Schick), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [46] a) Spezialausgabe zu molekularen Maschinen: *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 409–522; b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611–619; c) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, 401, 150–152; d) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Del-den, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152–155; e) S. P. Fletcher, F. Dumur, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *Science* **2005**, 310, 80–82; f) S. Kuwahara, T. Fujita, N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4544–4556; g) D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, 424, 174–179; h) J. V. Hernandez, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, 306, 1532–1537.
- [47] a) G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1292–1302; b) B. Hasenkopf, J. Hall, J.-M. Lehn, V. Balzani, A. Credi, S. Campagna, *New J. Chem.* **1996**, 20, 725–730; c) A.-M. Stadler, F. Pun-toriero, S. Campagna, N. Kyritsakas, R. Welter, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3997–4009.
- [48] D. A. Urry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 819–841; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 859–883.
- [49] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793–1796.
- [50] Y. Osada, J. Gong, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 187–226.
- [51] A. Lendlein, A. M. Schmidt, R. Langer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, 98, 842–847.
- [52] a) P. H. Rasmussen, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, R. H. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4738–4743; b) O.-S. Jung, Y.-J. Kim, Y.-A. Lee, J. K. Park, H. K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9921–9925; c) A. Bencini, A. Bianchi, C. Lodeiro, A. Masotti, A. J. Parola, F. Pina, J. S. de Melo, B. Valtancoli, *Chem. Commun.* **2000**, 1639–1640; d) P. S. Corbin, S. C. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3779–3780; e) E. Yashima, K. Maeda, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8159–8160; f) Y. Zhao, Z. Zhong, E. H. Ryu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 218–225.
- [53] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151–160 und dort Abbildung 6.
- [54] a) „Constitutional Dynamic Chemistry“: *Top. Curr. Chem.*, Bd. 322 (Hrsg.: M. Barboiu), Springer, Berlin, **2012**; b) J.-M. Lehn, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 322, 1–32.
- [55] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding* **1973**, 16, 1–69.
- [56] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49–57.
- [57] a) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700–6707; b) H.-J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *J. Coord. Chem.* **1997**, 42, 127–130; c) H.-J. Buschmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3408–3412.
- [58] S. G. Zipp, A. P. Zipp, S. K. Madan, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 14, 29–45.
- [59] Für „muskelartige“ molekularmechanische Prozesse basierend auf Rotaxanen (mit einer Amplitude von ca. 85 Å–65 Å = 20 Å (ca. 30 %), ungefähr der von natürlichen Muskeln), siehe: a) M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2003**, 1613–1616; b) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3284–3287; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3422–3425; c) M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1456–1466; d) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A. De Cian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1295–1298; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1351–1354; e) kürzlich wurde eine Anordnung von Tausenden von Nanomaschinen synthetisiert, die in der Lage sind, eine koordinierte Kontraktion durchzuführen, bis zu einer Länge von zehn μm, wie in der Bewegung einer muskulären Fibrille: G. Du, E.

- Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12504–12508; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12672–12676; f) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745–9759; g) J. Wu, K. C.-F. Leung, D. Benítez, J.-Y. Han, S. J. Cantrell, L. Fang, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7470–7474; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7580–7584; h) F. Coutrot, C. Romuald, E. Busseron, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3741–3744; i) R. E. Dawson, S. F. Lincoln, C. J. Easton, *Chem. Commun.* **2008**, 3980–3982; j) C.-J. Chuang, W.-S. Li, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, I. Chao, S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 385–388; k) H. Li, X. Li, Y. Wu, H. Ågren, D.-H. Qu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6996–7004; l) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2186–2199; m) F. Niess, V. Duplan, J.-P. Sauvage, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 964–974; siehe auch: n) F. Niess, V. Duplan, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5876–5879.
- [60] *Molecular Motors* (Hrsg.: M. Schliwa), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [61] a) C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896; b) L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808–4842; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4908–4944.
- [62] A.-M. Stadler, J. Ramirez, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5369–5378.
- [63] E. Ruiz, J.-M. Lehn, nicht publizierte Ab-initio-Hartree-Fock-Rechnung.
- [64] J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421–1428.
- [65] Siehe zum Beispiel: a) G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, *React. Polym.* **1990**, *12*, 219–228; b) G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 915–919; c) G. Chessa, A. M. Maccioni, P. Traldi, *Org. Mass Spectrom.* **1988**, *23*, 48–51; d) M. A. Baldo, G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, *Synthesis* **1987**, *8*, 720–723; e) E. C. Constable, J. M. Holmes, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *126*, 187–193.
- [66] a) M. Sakamoto, N. Matsumoto, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 691–693; b) D. Wester, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 755–761; c) D. Wester, G. J. Palenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 74–75; d) J. D. Curry, M. A. Robinson, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1570–1574.
- [67] Es wurde gezeigt, dass das Binden und die Entfernung von  $\text{Na}^+$  die reversible Verwindung eines enantiomeren doppelsträngigen Helikates auslöst, das aus zwei Tetraphenolsträngen aufgebaut ist, die durch zwei Spiroborate überbrückt sind und so ein Natriumion einschließen. Bei Entfernung des Kryptanden [2.2.1] – erweitert sich das Doppelhelikat auf um mehr als die doppelte Länge des Ausgangsmoleküls und verwindet sich in rechtshändiger Richtung. K. Miwa, Y. Furusho, E. Yashima, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 444–449.
- [68] J. Ramírez, A.-M. Stadler, L. Brelot, J.-M. Lehn, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8402–8410.
- [69] J. Ramírez, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2007**, 237–239.
- [70] a) A.-M. Stadler, C. Burg, J. Ramírez, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5733–5735; b) doppelhelikale  $\text{Cu}^{+2}$ -Komplexe finden Anwendung in der asymmetrischen Cyclopropagation: C.-T. Yeung, H.-L. Yeung, C.-S. Tsang, W.-Y. Wong, H.-L. Kwong, *Chem. Commun.* **2007**, 5203–5205.
- [71] A.-M. Stadler, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3400–3409.
- [72] a) Für ein Beispiel einer dualen Rotations- und Verwindungsbewegung in Doppelhelikaten, siehe: S. Yamamoto, H. Iida, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6849–6853; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6987–6991; b) für pH-kontrollierbare supramolekulare Systeme, siehe: K. C.-F. Leung, C.-P. Chak, C.-M. Lo, W.-Y. Wong, S. Xuan, C. H. K. Cheng, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 364–381; zur Rotation und reversiblen Kontraktion, siehe: c) H. Li, X. Li, Z.-Q. Cao, D.-H. Qu, H. Ågren, H. Tian, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *6*, 18921–18929; zur Kopplung der Bewegungen, siehe: d) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512–515; für eine Vorrichtung mit zwei pH-abhängigen Bewegungsfunktionen, siehe: e) A.-M. Stadler, L. Karmazin, C. Bailly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14570–14574; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14778–14782; für stimuliresponsive Systeme, siehe: f) A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793.
- [73] N. Giuseppone, J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16748–16763.
- [74] L. L. Lao, J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4903–4910.
- [75] a) V. Berl, I. Huc, R. Khoury, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Nature* **2000**, *407*, 720–723; b) V. Berl, I. Huc, R. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2798–2809; c) V. Berl, I. Huc, R. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2810–2820; d) I. Odriozola, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 62–63.
- [76] E. Kolomiets, V. Berl, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5466–5479.
- [77] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 8; b) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4763–4768; c) J.-M. Lehn in *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going* (Hrsg.: R. Ungaro, E. Dalcanale), Kluwer, Dordrecht, 1999, S. 287–304.
- [78] a) M. Barboiu, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953–2959; b) M. Barboiu, Y.-M. Legrand, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, G. Vaughan, A. van der Lee, E. Petit, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2621–2628; c) M. Linke-Schaetzel, C. E. Anson, A. K. Powell, G. Buth, E. Palomares, J. D. Durrant, T. S. Balaban, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1931–1940.
- [79] a) A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637–6647; b) S. Ulrich, A. Petitjean, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1913–1928.
- [80] M. Barboiu, E. Petit, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2263–2270.
- [81] A. Petitjean, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6818–6828.
- [82] a) L. Prodi, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 20–31; b) S. K. Kim, S. H. Lee, J. Y. Lee, J. Y. Lee, R. A. Bratsch, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16449–16506; H. K. Cho, D. H. Lee, J. I. Hong, *Chem. Commun.* **2005**, 1690–1692; c) H. Yuasa, N. Miyagawa, T. Izumi, M. Nakatani, M. Izumi, H. Hashimoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1489–1492; d) N. C. Gianneschi, S. H. Cho, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5503–5507; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5619–5623.
- [83] a) T. Gottschalk, P. D. Jarowski, F. Diedrich, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8307–8317; b) P. Roncucci, L. Pirondini, G. Paderni, C. Massera, E. Dalcanale, V. A. Azov, F. Diedrich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4775–4784.
- [84] S. Ulrich, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2240–2243; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2272–2275.

Eingegangen am 12. Juni 2015

Online veröffentlicht am 19. Februar 2016