

H4'), 8.09 (t, 4H; py-H4), 8.62 (s, 4H; H2'), 8.85 (d, 8H; py-H2, py-H6), 8.64 (d, 4H; H6'); FAB-MS: m/z 1493 $[M - (PF_6)]^+$.

4: $[PdI_2(py)_2]$ (1 Äquiv.) und $AgOTf$ (2 Äquiv.) wurden 30 min in Dichlormethan/Acetonitril (9/1) gerührt. Das entstandene AgI wurde abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Diese Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde dann in Acetonitril aufgenommen und ca. 12 h mit 2 Äquiv. **1** und 10 Äquiv. NH_4PF_6 gerührt. Die Lösung wurde auf ca. 1 mL eingeeengt und mit je ca. 5 mL Chloroform und Wasser versetzt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 70%; Schmp. $>250^\circ C$ (Zers.); Elementaranalyse: ber. für $C_{64}H_{48}F_{24}N_8O_8P_4Pd_2 \cdot 2H_2O$: C 40.75, H 2.78, N 5.94; gef.: C 40.65, H 2.57, N 6.41. 1H -NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$): δ = 6.93 (s, 16H; H2, H3, H5, H6), 7.85 (dd, 8H; H5'), 8.01 (d, 8H; H4'), 8.42 (s, 8H; H2'), 9.14 (d, 8H; H6'); FAB-MS: m/z 1704.8 $[M - PF_6]^+$, 1559.8 $[M - 2(PF_6)]^+$.

Eingegangen am 20. Mai 1998 [Z11888]

Stichwörter: Helicale Strukturen • Mehrkernkomplexe • N-Liganden • Palladium • Supramolekulare Chemie

- [1] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 253.
- [2] C. Piguët, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.
- [3] Der Begriff „Helicat“ wurde von Lehn et al. eingeführt: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [4] E. C. Constable in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 213; A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 15–19; A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
- [5] S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 57–59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 56–59.
- [6] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6902–6903.
- [7] B. J. O'Keefe, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 147–149.
- [8] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1132–1133.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **4**: $(PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ $[C_{68}H_{54}F_{24}N_{10}O_8P_4Pd_2]$: M_r = 1931.9, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 16.8549(10), b = 12.4869(6), c = 35.834(2) Å, β = 93.111(1)°, V = 7530.7(7) Å³, $F(000)$ = 3856, $\rho_{\text{ber.}}$ (Z = 4) = 1.704 g cm⁻³, μ = 0.683 mm⁻¹, ungefähre Kristallabmessungen $0.48 \times 0.27 \times 0.22$ mm³, $2\theta_{\text{max}}$ = 48°, $MoK\alpha$ -Strahlung (λ 0.71073 Å), T = –123 °C, 25288 gemessene Werte (Siemens CCD-Flächendetektor), davon 11259 unabhängige, Lp- und Mehrfachscan-Absorptionskorrektur (T_{max} = 0.864, T_{min} = 0.735), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 mit allen Daten (SHELXL95), 1102 Parameter, H-Atome in berechneten Positionen (circulare Fourier-Synthese) mit der Konformation der MeCN-Methyl-H-Atome, GOF = 0.964, wR (alle Daten) = 0.198, konventioneller R -Wert (7018 Daten mit $I > 2\sigma(I)$) = 0.065. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101615“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] P. D. Beer, D. K. Smith, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 1–96; P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71–80; F. P. Schmidtschen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [11] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *50*, 871–892.
- [12] B. Dietrich, J. Guilhem, J.-M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 91–104.
- [13] G. Morgan, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1648–1652.

- [14] Siehe z. B.: T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084–1086.
- [15] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schunemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2058–2062.
- [16] P. Jacopozi, E. Dalcanele, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613–615.
- [17] M. Albrecht, H. Rottele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264–1268.
- [18] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [19] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158–2160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2068–2070.
- [20] Ein Beispiel für ein stark an Wolfram gebundenes PF_6^- -Ion: R. V. Honeychuck, W. H. Hersch, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2869–2886. Beispiele für schwächer an Silber koordinierte PF_6^- -Ionen: Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 75–78; M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. Mari, A. Guitard, M. J. Olivier, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2386–2394. Beispiele für schwache Koordination an Alkalimetalle: J. M. Maud, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *Polyhedron* **1984**, *3*, 675–679; F. Weller, H. Borgholte, H. Stenger, S. Vogler, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1524–1530; P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3295–3300; D. S. Glueck, A. R. Brough, P. Mountford, M. L. H. Green, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1893–1902; S. P. Watton, M. I. Davis, L. E. Pence, J. Rebek, S. J. Lippard, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 195–204. In all diesen Fällen fungiert das PF_6^- -Ion als einzähniger Ligand, als zweizähniger Chelatligand oder als tripodaler dreizähniger Ligand; es gibt kein Beispiel für PF_6^- als linearer Brückenligand.

Modellierung der supramolekularen Eigenschaften von aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit konvex-konkaver Topologie**

Markus Kamieth, Frank-Gerrit Klärner* und François Diederich

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

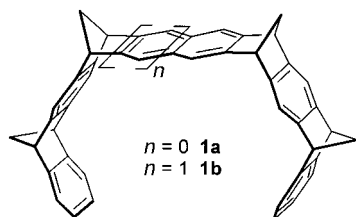
In der supramolekularen und biologischen Chemie, z. B. bei der molekularen Erkennung, leisten Arene einen wichtigen Beitrag zur Bildung von Überstrukturen.^[1] Besonders die Wechselwirkungen mit anderen Arenen (π - π - oder Aren-Aren-Wechselwirkungen)^[2] und mit positiv geladenen Ionen (Kation- π -Wechselwirkungen)^[3] sind häufig und werden beim Design synthetischer Rezeptoren genutzt. Die bei den molekularen Pinzetten vom Typ **1** festgestellten Eigenschaf-

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. M. Kamieth
Institut für Organische Chemie der Universität
D-45117 Essen
Fax: (+49) 201-183-3082
E-mail: klaerner@ocl.orgchem.uni-essen.de

Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ten zur selektiven Komplexierung^[4] und die auch von anderen Rezeptoren mit konkav-konvexer Topologie bekannten Resultate dienten uns als Anregung für die hier vorgestellten theoretischen Modellstudien.



Die molekularen Pinzetten **1a** und **1b** wirken als Rezeptoren sowohl für Acceptor-substituierte und kationische Arene als auch für entsprechende aliphatische Substrate, während elektronenreiche Arene oder anionische Verbindungen von ihnen nicht komplexiert werden.^[4] Diese experimentellen Ergebnisse sprechen im Zusammenhang mit der festgestellten Lösungsmittelabhängigkeit für einen wesentlichen Anteil an elektrostatischer Wechselwirkung, wie sie auch schon beim elektrostatischen Modell für die bindende Aren-Aren-Wechselwirkung beschrieben wurde.^[2] Um das Ausmaß der elektrostatischen Wechselwirkung bei den molekularen Pinzetten **1a** und **1b** zu ermitteln, haben wir mit der semiempirischen AM1-Methode ihre elektrostatischen Potentialoberflächen (electrostatic potential surfaces, EPS) berechnet.^[5] Dabei fanden wir ein für reine Kohlenwasserstoffe überraschend negatives Potential jeweils auf der konkaven Molekülseite (negativste Potentiale: **1a**: -35.48 , **1b**: -33.30 kcal mol⁻¹), während die Potentiale auf den konvexen Seiten nahezu dem eines Tetraalkylbenzols wie Durol (negativstes Potential: -25.60 kcal mol⁻¹) entsprechen (Abb. 1, Tabelle 1). Führt man analoge Rechnungen mit den potentiellen Substraten **2–6** durch, dann erkennt man deutlich die Komplementarität der elektrostatischen Potentialoberflächen zur Kavität der Rezeptoren **1a** und **1b**.

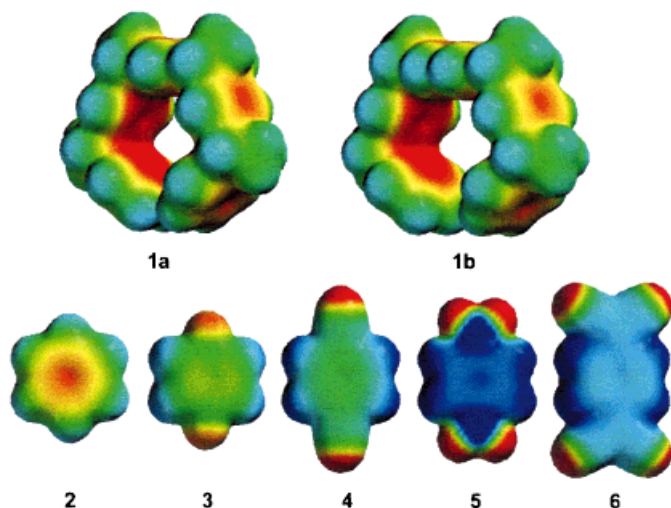


Abb. 1. Semiempirisch berechnete (AM1) elektrostatische Potentialoberflächen der molekularen Pinzetten **1a** und **1b** (oben) und der potentiellen Gastmoleküle Benzol **2**, *p*-Difluorbenzol **3**, *p*-Dicyanbenzol **4**, *p*-Dinitrobenzol **5** und 7,7,8,8-Tetracyanquinodimethan (TCNQ) **6**. Die Farbkodierung reicht von -25 (rot) bis 25 kcal mol⁻¹ (blau).

Tabelle 1. Semiempirisch und ab initio berechnete Werte [kcal mol⁻¹] der negativsten elektrostatischen Potentiale auf den Elektronendichteoberflächen.^[a]

		AM1		PM3	(RHF 6-31G**)
		konkav	konvex	konkav	konkav
2		-20.65	–	-16.50	-20.21
		-22.11	–	-17.53	-21.63
11		-25.42	-22.1	-20.58	–
		-22.14	-22.1	-16.58	–
		-23.32	–	-18.77	-22.75
7		-29.70	-22.0	-24.60	-24.16
13		-29.24	-22.5	-24.05	–
12		-27.60	-24.5	-22.56	–
		-33.53	-22.0	-27.13	–
		-25.60	–	-21.11	-23.30
8		-26.51	-26.5	-22.05	-23.74
9		-29.42	-25.0	-24.32	-26.00
10		-31.07	-22.0	-26.64	–
1a		-35.48	-22.0	-29.70	–
1b		-33.30	-24.0	-27.76	–

[a] In allen Fällen sind diese Potentiale auf den konkaven Molekülseiten lokalisiert. Die durch AM1 berechneten Potentiale auf den konvexen Molekülseiten wurden durch Vergleiche der Farbskalierungen abgeschätzt.

Auf der Grundlage der semiempirisch berechneten EPSs der potentiellen Gastmoleküle gelingt außerdem eine qualitative Voraussage über die Bindungsaffinität zu **1a** und **1b**.^[6] Während Benzol **2** und *p*-Difluorbenzol **3** in CDCl₃ mit **1a** und **1b** keine nachweisbaren Komplexe bilden, sind die Verbindungen mit positiverem elektrostatischen Potential, **4–6**, geeignete Substrate (Abb. 1).^[4, 7] Um zu klären, ob es sich hierbei um eine spezifische Eigenschaft der molekularen Pinzetten **1a** und **1b** oder um ein allgemeingültiges Prinzip für nichtkonjugierte π -Elektronensysteme mit konkav-konvexer Topologie handelt, wurden entsprechende Rechnungen sowohl an Fragmenten der molekularen Pinzetten als auch an anderen, in synthetischen Rezeptoren verwendeten molekularen Einheiten durchgeführt.

In Tabelle 1 sind für einige ausgewählte Verbindungen die berechneten AM1-Werte der jeweils negativsten elektrostatischen Potentiale auf den Elektronendichteoberflächen aufgeführt, die ausnahmslos auf der konkaven Molekülseite lokalisiert sind. Die durch Vergleich der Farbskalierung abgeschätzten AM1-Potentiale auf den konvexen Molekülseiten sind außer bei **8** dem Betrag nach stets kleiner. Hierbei ist zu beachten, daß Absolutwerte nur bei Molekülen mit gleichem Substitutionsmuster vergleichbar sind, da jeder zusätzliche Alkylsubstituent das elektrostatische Potential des Arens erniedrigt. Berechnungen mit der semiempirischen PM3-Methode^[5] ergeben denselben Trend wie die AM1-Rechnungen, wobei die mit PM3 berechneten Absolutwerte allerdings im Betrag kleiner als die entsprechenden AM1-Werte sind. Zur Überprüfung der semiempirischen Methoden haben wir außerdem am Beispiel von 9,10-Dihydro-9,10-methanoanthracen **7**, einem Fragment von **1**, sowie von Modellsystemen (Tabelle 1) noch hinsichtlich der Rechenzeit wesentlich aufwendigere ab-initio-Rechnungen (RHF 6-31G**) durchgeföhrt (Abb. 2). Die mit den unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen im Trend gut überein; somit sind die semiempirischen Verfahren für EPS-Berechnungen die Methoden der Wahl, besonders für die Behandlung größerer Systeme.

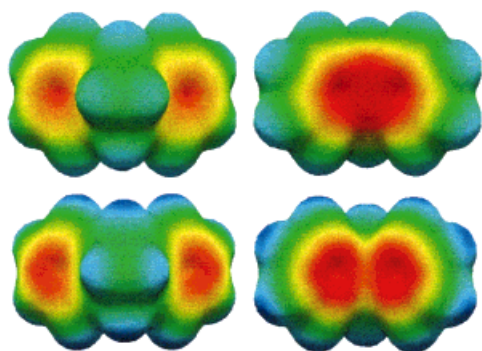


Abb. 2. Die semiempirisch (AM1; oben) und ab initio berechneten (RHF 6-31G**) (unten) EPSs von 9,10-Dihydro-9,10-methanoanthracen **7**. Links ist jeweils die konvexe und rechts die konkave Molekülseite dargestellt. Die Farbkodierung reicht von -25 (rot) bis 25 kcal mol^{-1} (blau).

Bereits bei **7** ergibt sich auf der konkaven Seite ein deutlich negativeres elektrostatisches Potential als auf der konvexen Seite. Deutlich wird der Einfluß benachbarter π -Elektronensysteme auf die EPS der konkaven Molekülseite beim Vergleich der Verbindungen **8–10** (Abb. 3): Während sich bei **8** die elektrostatischen Potentiale auf der konvexen und konkaven Seite nicht wesentlich unterscheiden und ähnlich dem von Durol sind (Tabelle 1), steigt bei **9** das negative Potential auf der konkaven Seite am zentralen Benzolring durch die beiden zusätzlichen nichtkonjugierten Doppelbindungen und bei **10** durch die beiden zusätzlichen terminalen Benzolringe; die Beträge der Potentiale auf den konvexen Seiten von **8–10** werden hingegen kleiner.

Auch bei den in vielen Cyclophan- und anderen makrocyclischen Rezeptoren^[1] zur Komplexierung neutraler und kationischer Substrate vorhandenen Substrukturen **11–13** errechnet sich jeweils ein negativeres elektrostatisches Po-

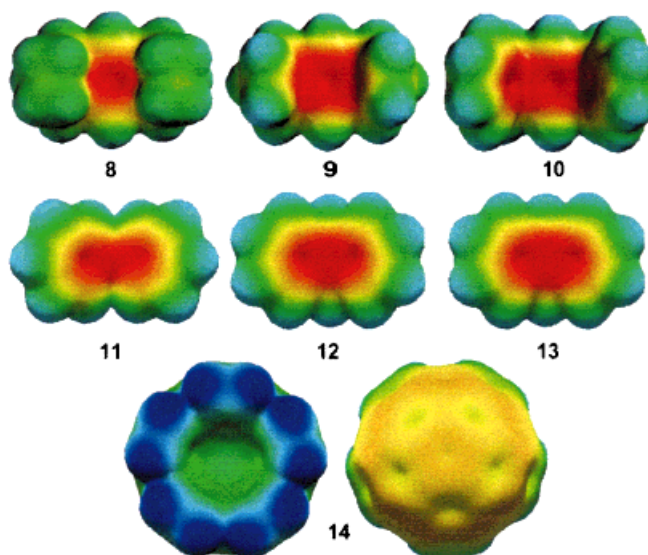


Abb. 3. Semiempirisch berechnete EPSs (AM1) der konkaven Kohlenwasserstoffe **8–13** (siehe Tabelle 1) und von $\text{C}_{30}\text{H}_{10}$ **14** (links konkave Seite, rechts konvexe Seite). Die Farbkodierung reicht von -25 (rot) bis 25 kcal mol^{-1} (blau).

tential auf der konkaven Molekülseite (Abb. 3). Dies erklärt auch die bei Cyclophanen häufig festgestellte „edge-in-angle“-Wechselwirkung^[8] der Gastmoleküle mit den Diphenylmethaneinheiten des Rezeptors. Interessant ist der Vergleich von **12** und **13**: Da **13** (negativstes Potential: $-29.24 \text{ kcal mol}^{-1}$) ein negativeres elektrostatisches Potential als **12** hat (negativstes Potential: $-27.60 \text{ kcal mol}^{-1}$), sollten sich die Bindungseigenschaften der bekannten Rezeptoren mit der Dibenzobarreleineinheit^[9] gegenüber elektronenarmen und positiv geladenen Substraten durch Hydrierung der C-C-Doppelbindung verbessern lassen.^[10]

Das elektrostatische Potential an einem bestimmten Ort entspricht der Wechselwirkungsenergie einer positiven Testladung mit den Kernen und den Wellenfunktionen aller Elektronen des untersuchten Moleküls und verhält sich umgekehrt proportional zum Abstand dieser Testladung.^[11] Mit dem „idealisierten“ π -Atom von Hunter und Sanders,^[2a] das dem π -Elektronensystem eines sp^2 -C-Atoms die negative Ladung (jeweils -0.5 auf jeder Seite) und dem σ -Gerüst eine positive Ladung zuordnet, lassen sich die hier gemachten Beobachtungen anschaulich erklären (Abb. 4). Befinden sich zwei „idealisierte“ C-Atome in einer Ebene und weit genug voneinander entfernt, wird eine positive Testladung nicht beide isolierten π -Elektronensysteme gleichzeitig „spüren“, und das elektrostatische Potential bleibt von der Einführung

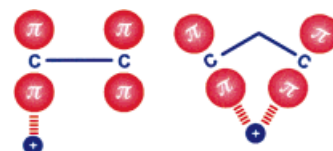


Abb. 4. Schematische Darstellung der Wechselwirkung einer positiven Testladung mit nichtkonjugierten „idealisierten“ sp^2 -C-Atomen^[2] linearer (links) und konkaver Geometrie (rechts). Die π -Elektronensysteme enthalten die negativen und das σ -Gerüst die positiven Ladungen. Das elektrostatische Potential wird im konkaven Fall negativer sein.

des zweiten π -Elektronensystems unbeeinflusst. Ist das Molekül dagegen gekrümmt, so nähern sich die beiden π -Elektronensysteme auf der konkaven Seite, und das Potential wird auf dieser Seite im gleichen Abstand zum ersten π -Elektronensystem negativer. Die beteiligten π -Molekülorbitale müssen hierbei nicht signifikant unsymmetrisch werden in bezug auf die Ebene zwischen konkaver und konvexer Molekülseite und müssen keine Umhybridisierung erfahren.

Die hier vorgestellten theoretischen Untersuchungen stimmen hervorragend mit experimentellen Ergebnissen überein und verdeutlichen den Grund für die neuartigen und überraschenden Eigenschaften der Kohlenwasserstoffpinzetten **1a** und **1b** als synthetische Rezeptoren, die selektiv nur Acceptor-substituierte und kationische Substrate binden. Anders als bei den hier untersuchten nichtkonjugierten aromatischen Systemen ist bei gekrümmten konjugierten Molekülen wie Fulleren C_{60} ^[12a,b] sowie bei den Fullerenfragmenten $C_{30}H_{10}$ **14** und Corannulen^[12c] das negativere Potential auf der konvexen Seite. Die Ursache hierfür ist die Umhybridisierung der C-Atome infolge der Nichtplanarität dieser konkav-konvexen Moleküle.^[12]

Mit wenig aufwendigen semiempirischen Rechenmethoden können die auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhenden supramolekularen Eigenschaften von Molekülen visualisiert werden. Die hier beschriebenen Untersuchungen machen deutlich, daß neben der elektronischen Struktur besonders auch die Topologie von Rezeptormolekülen für ihre Bindungseigenschaften von entscheidender Bedeutung ist. Genaue Kenntnisse kooperativer Effekte räumlich getrennter Molekülteile sind sowohl für das Design und den Aufbau neuer effizienter Rezeptoren erforderlich als auch für die Selbstorganisation natürlicher und nichtnatürlicher Systeme,^[13] templatgesteuerte Synthesen,^[14] Kristall-Engineering^[15] und die Herstellung neuer supramolekularer Materialien.

Eingegangen am 4. Juni 1998 [Z11946]

Stichwörter: Elektrostatische Potentialoberflächen • Molekulare Pinzetten • Semiempirische Rechnungen • Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; c) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; d) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; e) D. J. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**; f) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23–28.
- [2] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101–109; b) P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3500–3506; c) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4777; d) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umbezawa, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665–8701.
- [3] a) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168; b) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- [4] a) J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann.* **1997**, 501–516; b) F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1195–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1130–1133; c) F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [5] Alle hier verwendeten Rechenmethoden sind implementiert im Programmpaket SPARTAN 4.0, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, CA 92715 (USA).
- [6] Zur Verwendung semiempirisch berechneter EPSs zur qualitativen Voraussage der Stärke von Bindungen zwischen aromatischen Molekülen und Kationen siehe auch: a) S. Mecozzi, A. P. West, D. A. Dougherty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 10566–10571; b) S. Mecozzi, A. P. West, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2307–2308.
- [7] Die qualitative Beurteilung der EPSs zur Voraussage von Bindungseigenschaften ist auch bei anderen Gastmolekülen, über die wir hier nicht berichten, erfolgreich angewendet worden: F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, A. E. Wigger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] a) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 528–549; b) T. Z. Mondasini-Denti, W. F. VanGunsteren, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6044–6051.
- [9] a) D. A. Stauffer, R. E. Barrans, D. A. Dougherty, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 953–956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 915–918; b) A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314–10321; c) S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4355–4360.
- [10] Dies gilt strenggenommen natürlich nur für die Gasphase, da unterschiedliche Solvatisierung der Rezeptormoleküle diesen Effekt sicherlich kompensieren könnte.
- [11] a) L. E. Chirlian, M. M. Francl, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894–905; b) C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.
- [12] a) R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545–1550; b) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243–249; c) P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235–242.
- [13] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260.
- [14] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philip, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [15] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *32*, 2328–2345.

Chemisches Recycling von Kunststoffen durch oxidativen Abbau zu wertvollen organischen Verbindungen**

Anne Pifer und Ayusman Sen*

Angehts einer steigenden Polymerproduktion und des immer knapper werdenden Deponieraums wird es immer wichtiger, Verfahren zu entwickeln, mit denen die Menge zu deponierender Kunststoffabfälle verringert werden kann. Kunststoffe nehmen ungefähr 20 % des Deponievolumens in den USA ein. Aus diesem Grund und wegen ihrer ökologischen Unverträglichkeit ist das Interesse an Möglichkeiten zur besseren stofflichen Verwertung von Polymeren oder zu

[*] Prof. Dr. A. Sen, A. Pifer
Department of Chemistry
The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)
Fax: (+1) 814-863-8403
E-mail: asen@chem.psu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy gefördert.