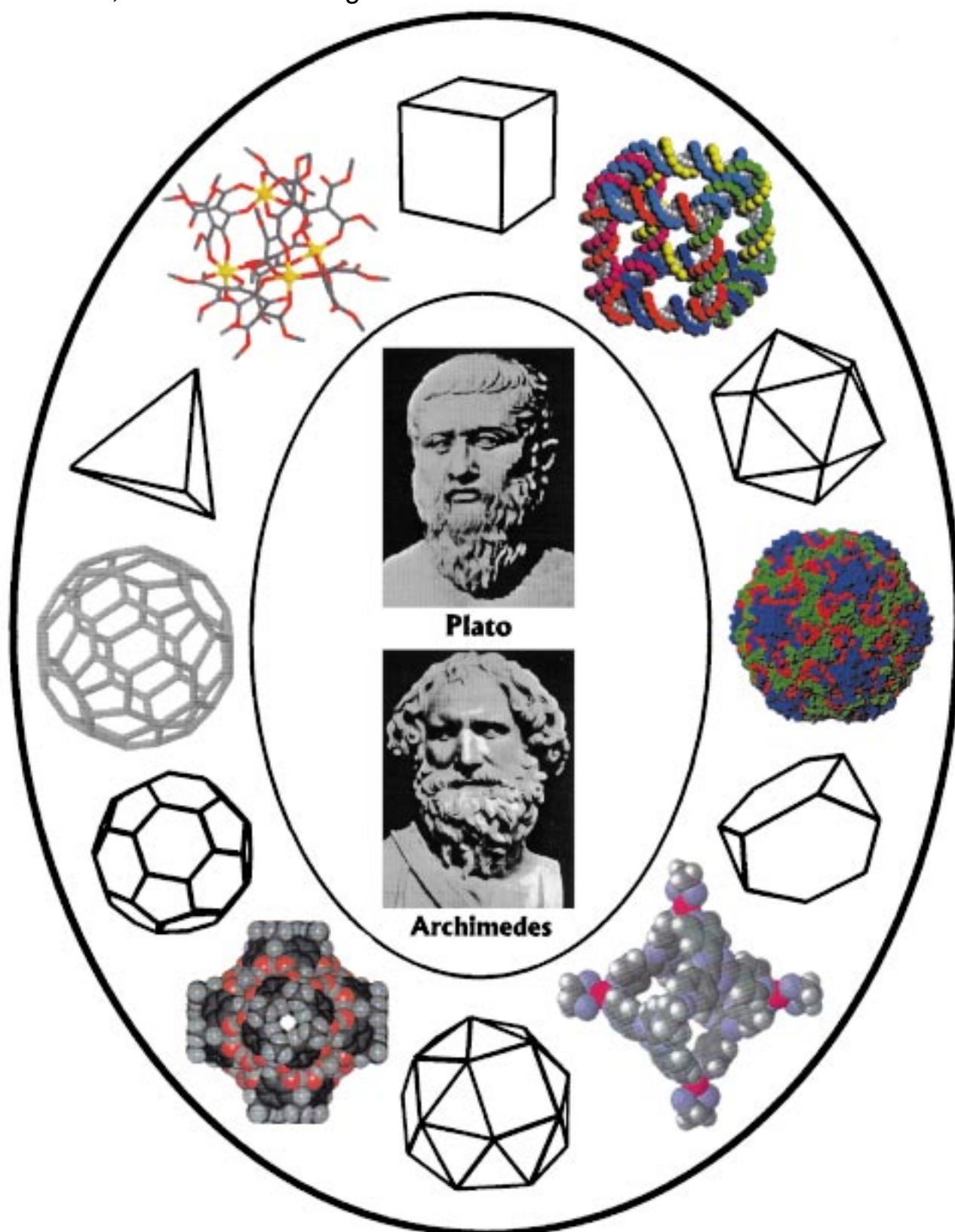


Platonische und Archimedische Körper repräsentieren die wenigen Möglichkeiten, nach denen man mehr als drei chemisch identische Untereinheiten, die regelmäßigen Vielecken entsprechen, auf der Oberfläche eines Sphäroids anordnen kann, um eine hohle Kugelschale aufzubauen.



Die zugrundeliegenden geometrischen Prinzipien können zur Klassifizierung der Struktur organischer, anorganischer und biologischer Wirtgerüste dienen (von denen hier einige gezeigt sind) und Synthesemöglichkeiten für neuartige „Behältermoleküle“ aufzeigen.

Strukturelle Klassifizierung von sphärischen molekularen Wirten und allgemeine Prinzipien für ihren Entwurf

Leonard R. MacGillivray und Jerry L. Atwood*

Komplexe solcher Wirtverbindungen, die ihre Gastmoleküle vollständig umhüllen, bieten eine Möglichkeit, reaktive und nur vorübergehend existierende chemische Zwischenstufen zu stabilisieren, biologisch aktive Moleküle zu ihren Zielzellen zu transportieren und Funktionseinheiten von molekularen Dimensionen zu konstruieren. Während die Natur Aminosäuren in Form von Polypeptidketten verwendet, um schalenartige Wirte in Nanodimensionen aufzubauen (z.B. Viren oder Ferritin), die bestimmte Funktionen aufweisen (z.B. die Verpackung von DNA bzw. Fe-Atomen), steht dem Chemiker eine Vielzahl von organischen und anorganischen Bausteinen zur Verfügung, die dazu verwendet werden können, unterschiedliche Familien molekularer Schalen zu synthetisieren. Dies wird durch eine zunehmende Zahl von „Behälter“-Molekülen, -Ionen und -Aggregaten demonstriert (z.B. Kryptanden, Carceranden, Polyoxometallate, anorganisch-organische Käfigmoleküle und molekulare Kapseln). Synthetische Behälter im Nanomaßstab sind trotzdem noch selten, und da sich das Interesse der Syntheschemiker verstärkt auf die Herstellung von nanometergroßen Molekülgerüsten und die Miniaturisierung von funktionellen Mikrostrukturen richtet, ist es wahrscheinlich, daß die Strukturen biologischer Hüllen weiterhin den Entwurf synthetischer Analoga inspirieren werden. In diesem Zusammenhang ist klar, daß – wenn Chemiker mit ihrem Bestreben, schalenartige Wirtmoleküle zu synthetisieren, fortfahren wollen – eine Strategie zum Aufbau solcher Gerüste oder vielmehr eine Methode, welche die mit biologischen Hüllen verbundenen Eigenschaften auf synthetische Systeme übertrüge, wünschenswert wäre. Wir beschreiben hier einen solchen Weg. Insbesondere haben wir eine Vielzahl von organischen, anorganischen und biologischen Wirtgerüsten strukturell klassifiziert und zeigen, daß ihre Strukturen nach den Prinzipien der sphärischen Geometrie eingeordnet werden können, wobei die fünf Platonischen und 13 Archimedischen Körper als Modelle für den Aufbau der Sphäroide verwendet werden können. Im Prinzip beruht die Methode auf der Erkenntnis einer Beziehung zwischen den konvexen, gleichförmigen Polyedern und den Behältermolekülen, wobei in beiden Fällen identische Untereinheiten und Bindungsanordnungen jeweils die Schale ausmachen. Durch diesen systematischen Ansatz stießen wir auf Behältermoleküle, die noch ihrer Synthese oder Entdeckung harren, und wir schlagen daher solche Verbindungen als Zielmoleküle für chemische Synthesen vor.

turen nach den Prinzipien der sphärischen Geometrie eingeordnet werden können, wobei die fünf Platonischen und 13 Archimedischen Körper als Modelle für den Aufbau der Sphäroide verwendet werden können. Im Prinzip beruht die Methode auf der Erkenntnis einer Beziehung zwischen den konvexen, gleichförmigen Polyedern und den Behältermolekülen, wobei in beiden Fällen identische Untereinheiten und Bindungsanordnungen jeweils die Schale ausmachen. Durch diesen systematischen Ansatz stießen wir auf Behältermoleküle, die noch ihrer Synthese oder Entdeckung harren, und wir schlagen daher solche Verbindungen als Zielmoleküle für chemische Synthesen vor.

Stichwörter: Makrocyclen • Nanostrukturen • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Topochemie • Wirt-Gast-Chemie

Stichwörter: Makrocyclen • Nanostrukturen • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Topochemie • Wirt-Gast-Chemie

1. Einleitung

Seit der Einführung der Kryptanden^[1] streben Chemiker danach, diskrete sphärische molekulare Wirte zu entwerfen, die den in der Natur vorkommenden (z. B. sphärischen Viren, Fullerenen) gleichen. Derartige Gerüste weisen Hohlräume auf, die Gäste von atomarer und/oder molekularer Größe einschließen können – mit Anwendungsmöglichkeiten in der

Chemie (z. B. Katalyse),^[2] der Biologie (z. B. Wirkstoff-Freisetzung)^[3] und den Materialwissenschaften (z. B. molekulare Funktionseinheiten).^[4] Selbstorganisation,^[5,6] also der Aufbau molekularer Architekturen aus identischen chemischen Untereinheiten, ist dabei von zentraler Bedeutung und hat – auf der Stufe höchster Komplexität – monomolekulare^[7] und supramolekulare dimere Kapseln^[2] hervorgebracht, die in der Lage sind, Gastmoleküle einzuschließen.

In diesem Zusammenhang veranlaßte uns die vor kurzem in unserem Labor gemachte Entdeckung eines selbstorganisierenden molekularen Sphäroids,^[8] die Topologien dieses und verwandter Wirte im Hinblick auf ein Verständnis ihrer Struktur auf Grundlage ihrer Symmetrie zu untersuchen. Ein solcher Ansatz liefert nicht nur eine Basis für die Klassifika-

[*] Prof. J. L. Atwood, Dr. L. R. MacGillivray
Department of Chemistry
University of Columbia-Missouri
Columbia, MO 65211 (USA)
Fax: (+1) 573-884-9606
E-mail: chemja@showme.missouri.edu

tion, sondern ermöglicht es zusätzlich, Ähnlichkeiten auf der Strukturebene zu erkennen, die aus chemischer Sicht wenig offensichtlich sein mögen und so zum Entwurf neuer Systeme genutzt werden können. Insbesondere führte uns unser Vorgehen zu der auf den Prinzipien der sphärischen Geometrie beruhenden Erkenntnis, daß nur eine begrenzte Zahl von Anordnungen für den Aufbau von Kugelschalen möglich sind, die den fünf Platonischen und den 13 Archimedischen Körpern entsprechen.^[9] Hier stellen wir nun eine allgemeine Strategie für den Entwurf und die Konstruktion sphärischer molekularer Wirte vor.

2. Entwurf von Sphäroiden

Unsere Strategie stützt sich auf Ideen, die in der Wirt-Gast-Chemie^[10] und in der Supramolekularen Chemie^[11] entwickelt wurden. Wie auch im Fall von sphärischen Viren^[3] und Fullerenen^[4] wird ein Gast passender Größe, Form und Funktionalisierung so in das Innere eines Wirtes gepackt, daß er vollständig umhüllt oder eingeschlossen ist. Aus geometrischer Sicht kann dies durch das Zentrieren eines Gastes innerhalb einer hohlen Kugelschale S erfolgen (Abbildung 1). Aus Sicht der Chemie ist allerdings zu bemerken, daß es unmöglich ist, S nachzubilden, da Atome und Moleküle diskrete Einheiten bilden, wohingegen die Oberfläche von S gleichmäßig ist. Daher muß für den Entwurf eines sphärischen molekularen Wirtes ein alternativer Weg eingeschlagen werden.



Abbildung 1. Hohle Kugelschale S .

2.1. Selbstorganisation

In einer Veröffentlichung über die Struktur regelmäßig aufgebaute Viren^[12] zeigten Caspar und Klug, daß virale Capside durch Selbstanordnung Kugelschalen mit einem Durchmesser von bis zu hundert Nanometern durch den Einsatz identischer Kopien von Proteinen als Untereinheiten bilden. Tatsächlich ist eine solche Aufbaustrategie wünschenswert, geht sie doch ökonomisch mit der benötigten Information um^[6,12] und bringt dabei einen Wirt hervor, dessen Untereinheiten alle in derselben chemischen Umgebung vorliegen, dessen exponierte Oberfläche minimal ist und dessen Spannungsenergie gleichmäßig über seine Oberfläche verteilt ist.^[4] Daß ein solcher Prozeß auch Kugelschalen im Ångström-Maßstab zugänglich macht, wurde später mit der Entdeckung des C_{60} -Fullerens erkannt.^[13] Bemerkenswert ist, daß im Extremfall, wenn eine unendliche Zahl identischer Untereinheiten die Oberfläche der Kugel bildet, eine Schale entsteht, die ein topologisches Äquivalent von S ist. Um also einen sphärischen molekularen Wirt zu konstruieren, muß man schließlich die Zahl n der Untereinheiten für den Entwurf des Sphäroids sowie deren Anordnung auf der Oberfläche der Schale berücksichtigen.

2.2. Untereinheiten für den Aufbau von Sphäroiden und deren Selbstorganisation

Beim Aufbau einer Kugelschale aus einer einzelnen Untereinheit ($n=1$) ist S die einzige Struktur, die verwirklicht werden kann. Wie schon dargelegt wurde, ist es unmöglich, einen sphärischen molekularen Wirt aus einer einzigen

Jerry L. Atwood wurde im US-Bundesstaat Missouri geboren, wo er 1964 seinen B.S.-Abschluß erhielt. Nach der Promotion an der University of Illinois arbeitete er im Labor von Galen D. Stucky und nahm 1968 einen Ruf als Assistant Professor an die University of Alabama an, wo er 1987 zur Position eines University Research Professor aufstieg. Er ging dann 1994 an die University of Missouri-Columbia, wo er gegenwärtig Curators' Professor und Institutsleiter ist. Seine Forschungsinteressen umfassen grundlegende und technologische Aspekte der Supramolekularen Chemie zusammen mit den mehr konventionellen Facetten der Metallorganischen Chemie. Er ist Gründer und Mitherausgeber der Zeitschrift Supramolecular Chemistry und Associate Editor der Zeitschrift Chemical Communications.



J. L. Atwood



L. R. MacGillivray

Leonard R. MacGillivray, geboren 1972 in Sydney, Nova Scotia, machte 1994 seinen B.Sc.-Abschluß in Chemie an der Saint Mary's University bei Michael J. Zaworotko. Er bekam ein Stipendium des Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und begann eine Doktorarbeit unter der Anleitung von Jerry L. Atwood. Er beendete seine Promotion vor kurzem mit einer Dissertation unter dem Titel „Self-Assembly for the Construction of Discrete and Infinite Host-Guest Architecture“ und ging danach zur Functional Materials Division am Steacie Institute for Molecular Sciences (National Research Council) in Ottawa, Ontario. Seine Forschungsinteressen umfassen die Selbstorganisation, die molekulare Erkennung, Einschlußphänomene sowie die organische und anorganische Festkörperchemie.

chemischen Einheit aufzubauen, und daher ist S kein durch Selbstorganisation entstandenes sphärisches Gerüst.

Für $n=2$ muß jede Untereinheit die halbe Oberfläche des Sphäroids bedecken. Dies kann nur dann erreicht werden, wenn die Untereinheiten gekrümmt sind und die Mittelpunkte ihrer Flächen den maximalen Abstand voneinander aufweisen. Diese Kriterien legen zwei Punkte auf der Kugelschale fest, deren Entfernung dem Durchmesser der Schale entspricht. Wir nennen diese Punkte Nord- und Südpol. Infolge dieser Anordnung gibt es zwei Strukturtypen für $n=2$. Der erste gehört zur Punktgruppe $D_{\infty h}$ und besteht aus zwei, am Äquator miteinander verbundenen Untereinheiten (Abbildung 2a). Da es aber unmöglich ist, eine

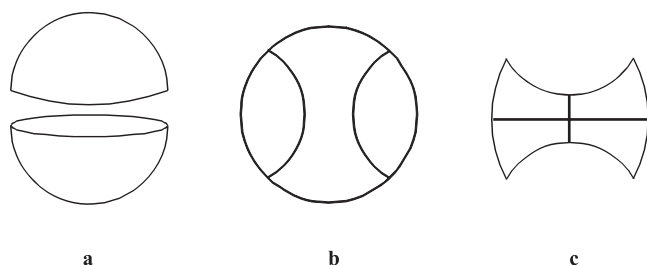


Abbildung 2. Schalen mit $n=2$: a) $D_{\infty h}$ -Symmetrie, b) D_{2d} -Symmetrie (Tennisball), c) Untereinheit einer Schale der Symmetrie D_{2d} mit den vier asymmetrischen Einheiten.

schalenförmige Halbkugel mit ∞ -zähliger Rotationssymmetrie aus diskreten Atomen und Molekülen zu bilden, kann diese Struktur aus chemischer Sicht nicht verwirklicht werden. Der zweite Strukturtyp gehört zur Punktgruppe D_{nd} , und ihr einfachstes Mitglied mit $n=2$ ist topologisch einem Tennisball äquivalent (Abbildung 2b). Jede der Untereinheiten dieses Systems ist symmetrisch und kann ihrerseits in vier identische asymmetrische Einheiten unterteilt werden (Abbildung 2c), was impliziert, daß acht asymmetrische Einheiten zum Aufbau der Schale nötig sind. Daher ist $n=2$ die kleinste Zahl von Untereinheiten, die zum Aufbau eines sphärischen molekularen Wirtes durch Selbstorganisation benötigt wird.

Für $n=3$ muß jede der Untereinheiten ein Drittel der Kugeloberfläche bedecken. Den zuvor beschriebenen Bedingungen zufolge ergibt sich aus der Anordnung dreier identischer Untereinheiten auf der Oberfläche einer Kugel, daß die Mittelpunkte ihrer Flächen die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks bilden (Abbildung 3a). Daraus folgt, daß es nur einen Strukturtyp für $n=3$ gibt. Die Struktur gehört zur

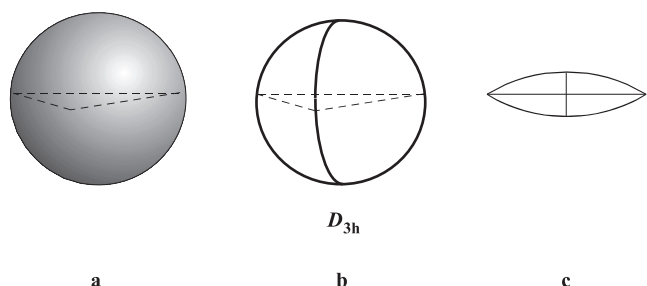


Abbildung 3. Schalen mit $n=3$: a) gleichseitiges Dreieck aus S , b) D_{3h} -Symmetrie, c) Untereinheit einer Schale der Symmetrie D_{3h} mit den vier asymmetrischen Einheiten.

Punktgruppe D_{3h} , und ihre Untereinheiten müssen, wie für $n=2$, eine Krümmung aufweisen (Abbildung 3b). Da jeder „Arm“ in vier identische asymmetrische Einheiten unterteilt werden kann (Abbildung 3c), sind zwölf asymmetrische Einheiten zum Aufbau der Schale erforderlich.

Für $n=4$ liegen die vier Oberflächenpunkte mit größtmöglichem Abstand zueinander auf den Ecken eines Tetraeders (Abbildung 4a). Dies ist zugleich der erste Fall, bei dem die

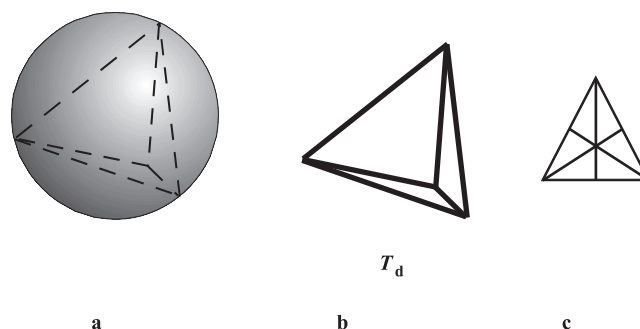


Abbildung 4. Schalen mit $n=4$: a) gleichseitige Dreiecke aus S , b) T_d -Symmetrie, c) Untereinheit einer Schale der Symmetrie T_d mit den sechs asymmetrischen Einheiten.

Verbindung dieser Punkte mit Liniensegmenten einen Körper mit geschlossener Oberfläche erzeugt. Dieser Behälter, ein Tetraeder, besteht aus vier identischen Untereinheiten in Form gleichseitiger Dreiecke, wobei die Oberflächenkrümmung aus den gemeinsamen Kanten der regelmäßigen Polyeder hervorgeht und nicht unbedingt eine Eigenschaft der Untereinheiten ist (Abbildung 4b). Aufgrund seiner Symmetrie kann jedes Dreieck in sechs asymmetrische Einheiten unterteilt werden (Abbildung 4c), woraus folgt, daß zur Bildung der Schalenoberfläche 24 asymmetrische Einheiten (4×6) notwendig sind. Das Tetraeder gehört zur Punktgruppe T_d , und seine Polygone sind durch Kombinationen von zwei- und dreifachen Rotationsachsen ineinander überführbar.

2.3. Platonische Körper

Das Tetraeder gehört zu einer Familie von fünf konvexen und gleichförmigen Polyedern, den Platonischen Körpern (Abbildung 5, Tabelle 1).^[9] Jedes Mitglied dieser Familie hat kubische Symmetrie (d.h. 32-, 432- oder 532-Symmetrie) und ist aus den gleichen regulären Vielecken aufgebaut (z.B. aus gleichseitigen Dreiecken oder Quadraten), die so im Raum angeordnet sind, daß alle Eckpunkte, Kanten und die drei Koordinatenachsen äquivalent sind. Die begrenzte Zahl dieser Polyeder ist darauf zurückzuführen, daß es nur eine eingeschränkte Anzahl von Möglichkeiten gibt, identische Polygone so zu verbinden, daß eine konvexe Ecke entsteht. Gleichseitige Dreiecke können dazu auf drei Arten angeordnet werden, während es für Quadrate und regelmäßige Fünfecke jeweils nur eine Möglichkeit gibt. Darüber hinaus ist es unmöglich, einen konvexen Eckpunkt aus Polygonen mit sechs oder mehr Seiten aufzubauen, da die Summe der Innenwinkel am Eckpunkt $\geq 360^\circ$ betragen würde.^[9] Diese

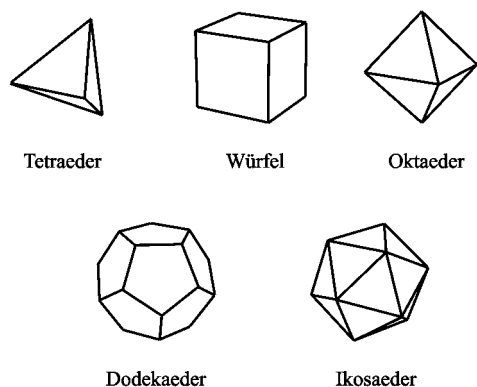


Abbildung 5. Die fünf Platonischen Körper (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Platonische Körper.

Körper	Ecken	Kanten	Seitenflächen Typ	Zahl
Tetraeder	4	6	Dreieck	4
Würfel	8	12	Quadrat	6
Oktaeder	6	12	Dreieck	8
Dodekaeder	20	30	Fünfeck	20
Iksaeder	12	30	Dreieck	20

Grundsätze lassen daher fünf isometrische Polyeder zu, die achiral sind und deren Polygone durch Kombination von n -fachen Rotationen ineinander überführbar sind. Zu den Platonischen Körpern zählen das Tetraeder, das zur Punktgruppe T_d gehört, 32-Symmetrie aufweist und mindestens zwölf asymmetrische Einheiten enthält; der Würfel und das Oktaeder, die zur Punktgruppe O_h gehören, 432-Symmetrie aufweisen und wenigstens 24 asymmetrische Einheiten enthalten; und das Dodekaeder und das Iksaeder, die zur Punktgruppe I_h gehören, 532-Symmetrie aufweisen und mindestens 60 asymmetrische Einheiten enthalten.^[12] Wenn in diesen Strukturen Spiegelebenen vorkommen, verdoppelt sich die Zahl der zum Aufbau einer Schale notwendigen asymmetrischen Einheiten.

2.4. Archimedische Körper

Neben den Platonischen Körpern existiert eine weitere Familie von 13 gleichförmigen konvexen Polyedern, die als Archimedische Körper bekannt sind (Abbildung 6, Ta-

Tabelle 2. Archimedische Körper.

Körper	Ecken	Kanten	f(3) ^[a]	f(4)	f(5)	f(6)	f(8)	f(10)
(1) abgestumpftes Tetraeder	12	18	4	–	–	4	–	–
(2) Kuboktaeder	12	24	8	6	–	–	–	–
(3) abgestumpfter Würfel	24	36	8	–	–	–	6	–
(4) abgestumpftes Oktaeder	24	36	–	6	–	8	–	–
(5) Rhombenkuboktaeder	24	48	8	18	–	–	–	–
(6) abgeschrägter Würfel	24	60	32	6	–	–	–	–
(7) Iksidodekaeder	30	60	20	–	12	–	–	–
(8) abgestumpftes Kuboktaeder	48	72	–	12	–	8	6	–
(9) abgestumpftes Dodekaeder	60	90	20	–	–	–	–	12
(10) abgestumpftes Iksaeder	60	90	–	–	12	20	–	–
(11) Rhombeniksidodekaeder	60	120	20	30	12	–	–	–
(12) abgeschrägtes Dodekaeder	60	150	80	–	12	–	–	–
(13) abgestumpftes Iksidodekaeder	120	180	–	30	–	20	–	12

[a] Bei der allgemeinen Notation $f(n)$ bezeichnet f die Fläche, und n gibt die Zahl der Seiten dieser Fläche an.

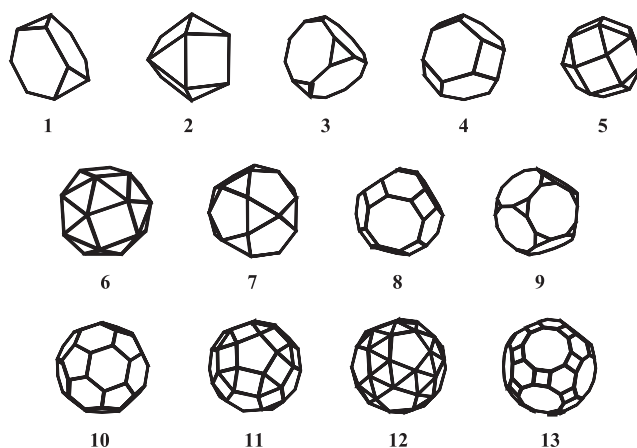


Abbildung 6. Die 13 Archimedischen Körper in der Reihenfolge zunehmender Eckenzahl (siehe Tabelle 2). Abgestumpftes Tetraeder (1), Kuboktaeder (2), abgestumpfter Würfel (3), abgestumpftes Oktaeder (4), Rhombenkuboktaeder (5), abgeschrägter Würfel (6), Iksidodekaeder (7), abgestumpftes Kuboktaeder (8), abgestumpftes Dodekaeder (9), abgestumpftes Iksaeder (10), Rhombeniksidodekaeder (11), abgeschrägtes Dodekaeder (12), abgestumpftes Iksidodekaeder (13).

belle 2).^[9] Jedes Mitglied dieser Familie ist aus mindestens zwei verschiedenen regulären Polygonen aufgebaut und kann aus wenigstens einem Platonischen Körper dadurch erhalten werden, daß man entweder Eckpunkte abschneidet oder die Seitenflächen verzerrt. Im letzten Fall erhält man zwei chirale Körper, den abgeschrägten Würfel und das abgeschrägte Dodekaeder. Die übrigen Archimedischen Körper sind achiral. Wie die Platonischen Körper haben auch die Archimedischen Körper identische Eckpunkte, weisen entweder 32-, 432- oder 532-Symmetrie auf und enthalten mindestens 12, 24 bzw. 60 asymmetrische Einheiten. Die Archimedischen Körper sind aus einer größeren Zahl verschiedener Polygone aufgebaut als die Platonischen Körper. Zu diesen gehören gleichseitige Dreiecke, Quadrate, Fünfecke, Sechsecke, Achtecke und Zehnecke.

2.5. Modelle für den Entwurf von Sphäroiden

Wir stellen hier die Behauptung auf, daß die Platonischen und Archimedischen Körper die wenigen Möglichkeiten repräsentieren, nach denen man $n > 3$ chemisch identische

Untereinheiten, die regelmäßigen Vielecken entsprechen, auf der Oberfläche eines Sphäroids anordnen kann, um S anzunähern. Infolgedessen können diese Körper als Modelle für den Aufbau sphärischer molekularer Wirte herangezogen werden. Solche Vielecke enthalten Kombinationen von n -zähligen Rotationsachsen und Untereinheiten in Form regelmäßiger Polygone für die Selbstorganisation, die die Festlegung ermöglichen, wo auf der Oberfläche eines Sphäroids die chemischen Untereinheiten platziert werden sollten und welche Bindungsanordnung sie einnehmen sollten. Die Platonischen und Archimedischen Körper vereinfachen somit die Aufgabe, sphärische molekulare Wirte aufzubauen, indem sie das A-priori-Design von Sphäroiden erleichtern und als Ziele für die chemische Synthese dienen.

2.6. Prismen und Antiprismen

Zusätzlich zu den Platonischen und Archimedischen Körpern und in Vervollständigung der konvexen, gleichförmigen Polyeder existieren noch zwei unendlich große Familien von Körpern, die als Prismen und Antiprismen bekannt sind (Abbildung 7, Tabelle 3).^[9] Diese Polyeder bestehen aus zwei

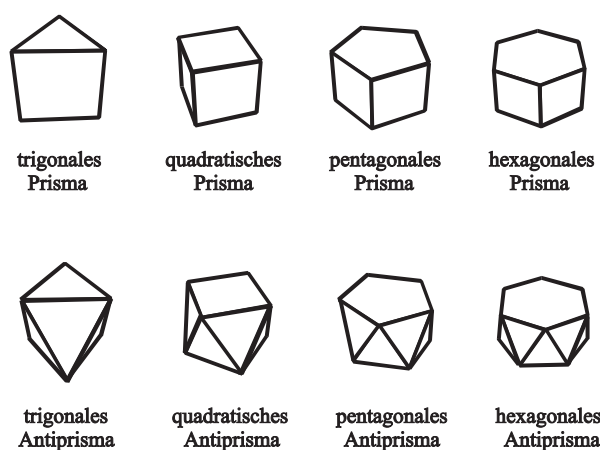


Abbildung 7. Prismen und Antiprismen.

Tabelle 3. Prismen und Antiprismen.

Körper	Ecken	Kanten	Flächen
Prisma	$2n^{[a]}$	$3n$	n Quadrate (oder n Rechtecke) + $2n$ -Ecke
Antiprisma	$2n$	$6n$	$2n$ Dreiecke + $2n$ -Ecke

[a] n -zählige Rotationsachse.

regelmäßigen n -Ecken, die durch eine senkrechte n -zählige Rotationsachse halbiert werden und durch n zweizählige Rotationsachsen miteinander in Bezug stehen. Prismen unterscheiden sich von Antiprismen dadurch, daß die n -Ecke eines Prismas kongruent sind, wohingegen die n -Ecke eines Antiprismas gegeneinander verdreht sind. Daher erhält man, wenn man die Eckpunkte eines Prismas miteinander durch Linien verbindet, Quadrate, während Antiprismen bei entsprechendem Vorgehen abwechselnd auf- und abweisende Dreiecke bilden. Zu beachten ist, daß der Abstand der

Polygone in Prismen und Antiprismen verkleinert oder vergrößert sein kann, was den Körper staucht bzw. verlängert. Die kleinstmöglichen Mitglieder beider Familien basieren auf dem gleichseitigen Dreieck. Daher weisen Prismen und Antiprismen die Diedersymmetrie D auf. Prismen gehören zur Punktgruppe D_{nh} , während Antiprismen zur Punktgruppe D_{nd} gehören ($n \geq 3$). Außer beim Würfel (quadratisches Prisma) und beim Oktaeder (trigonales Antiprisma) sind die drei Koordinatenachsen bei Prismen und Antiprismen nicht äquivalent. Daher bezeichnen wir diese Systeme als pseudo-sphärisch.

2.7. Schalen mit Diedersymmetrie und zwei oder drei Untereinheiten

Aufgrund ihrer Diedersymmetrie können Prismen und Antiprismen, ganz ähnlich wie die Platonischen und die Archimedischen Körper, als Bauplan für Wirtmoleküle auf der Grundlage von zwei oder drei Untereinheiten ($n=2$ bzw. $n=3$) dienen. Wie bereits erwähnt können zwei identische Untereinheiten so angeordnet werden, daß S durch Schalen mit D_{nd} -Symmetrie angenähert wird. Genauso können drei identische Untereinheiten derart angeordnet werden, daß sie S mit einer Schale der Symmetrie D_{3h} annähern. Eine Gemeinsamkeit dieser Strukturen ist die Diedersymmetrie, wobei die Hälfte jeder Schale durch eine zweizählige Rotationsachse definiert wird.

Eine nähere Betrachtung dieser Gerüste enthüllt, daß sie topologisch äquivalent zu den Antiprismen bzw. den trigonalen Prismen sind. Daher können diese Polyeder als Modelle für den Aufbau von Strukturen mit $n=2$ und $n=3$ herangezogen werden. Tatsächlich gehören sogar Schalen aus $n=3$ Untereinheiten zur Familie mit $n=2$, denn ihre Nord- und Südpole sind identisch. Wie bei den D_{nd} -Schalen existiert auch eine unendliche Zahl von Strukturen mit D_{nh} -Symmetrie, da eine unendliche Zahl von Prismen existiert. Es muß hier jedoch hervorgehoben werden, daß – anders als bei den Platonischen und den Archimedischen Körpern – die Untereinheiten dieser Systeme bereits eine eigene Krümmung aufweisen müssen.

2.8. Schalen mit D_{2h} - und D_{2d} -Symmetrie

Da die einfachsten Prismen und Antiprismen eine dreizählige oder noch höhere Rotationsachse enthalten, eignen sich diese Polyeder nicht als Modelle für Schalen mit D_{2h} - und D_{2d} -Symmetrie. Darüber hinaus ist es nicht möglich, ein Polyeder ohne Vielecke aufzubauen. Dennoch existieren gewöhnliche Objekte mit der Symmetrie solcher Gerüste, die für den Aufbau derartiger Schalen in Frage kommen. So weist beispielsweise ein Rugbyball aus abwechselnd grauen und schwarzen Lederstücken D_{2h} -Symmetrie auf (Abbildung 8). Ein Tennisball andererseits hat – wie bereits ausge-



Abbildung 8. Schale in Form eines Rugbyballs.

führt – D_{2d} -Symmetrie (siehe Abbildung 2b). Wie dies bei Prismen und Antiprismen der Fall ist, sind die drei Koordinatenachsen der D_{2h} - und D_{2d} -Strukturen nicht äquivalent, und ihre Untereinheiten müssen eine Krümmung aufweisen. Daher bezeichnen wir auch diese Systeme als pseudosphärisch.

3. Beispiele aus dem Labor und der Natur

Unsere Prämisse, daß pseudosphärische und sphärische molekulare Wirte nach den Prinzipien der Geometrie in zwei Kategorien ($n=2$ und $n>3$) eingeteilt werden können, läßt sowohl organische als auch anorganische Komponenten zum Aufbau dieser Verbindungen zu, wobei der Zusammenhalt der Untereinheiten über kovalente und/oder nichtkovalente Bindungen erfolgen kann. Tatsächlich gehen sowohl Organiker als auch Anorganiker so vor, daß sie die räumlichen Gegebenheiten für den Zusammenbau von Atomen zu molekularen Gerüsten ausnutzen. Um den Wert dieses Ansatzes zu demonstrieren, wollen wir nun ausgewählte Beispiele von pseudosphärischen und sphärischen Wirtssystemen präsentieren, die aus dem Labor und aus der Natur stammen. Wir werden mit den Diedersystemen beginnen und uns von dort zu den kubischen Gerüsten vorarbeiten (Tabelle 4).

3.1. Die „Tennisball“-Schale (D_{2d})

Rebek et al. präsentierten das erste Beispiel eines supramolekularen „Tennisballs“ (Abbildung 9a).^[14] Dieses System wurde als molekulare Kapsel entworfen. Seine Untereinheiten sind auf Diphenylglycoluril und Durol aufgebaut und ordnen sich selbständig in Chloroform über acht N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen an. Die Methylenbrücken zwischen den Glycolurileinheiten und dem aromatischen Teil bedingen den Hauptteil der Krümmung dieses Systems. Seit ihrer Einführung haben Rebek et al. größere Wirte mit D_{2d} -Symmetrie aufgebaut^[15] und deren Eigenschaften bezüglich der molekularen Erkennung aufgeklärt.

Außer organischen wurden auch anorganische Komponenten für D_{2d} -Kapseln genutzt. Besonders Müller et al. demonstrierten die Eigenschaft quadratisch-pyramidaler VO_5 -Einheiten, in wäßrigen Lösungen eine D_{2d} -Polyoxovanadatschale, $[HV_{22}O_{54}]^{5-}$, aufzubauen, die ein Perchloratanion einschließt (Abbildung 9b).^[16] Thorn et al. zeigten auch die Fähigkeit solcher VO_5 -Einheiten, zusammen mit Phosphonatliganden eine D_{2d} -Schale, $[(V_2O_3)_2(O_3PPh)_4]^{2-}$, zu bilden, die ein Fluoridion einschließt (Abbildung 9c).^[17]

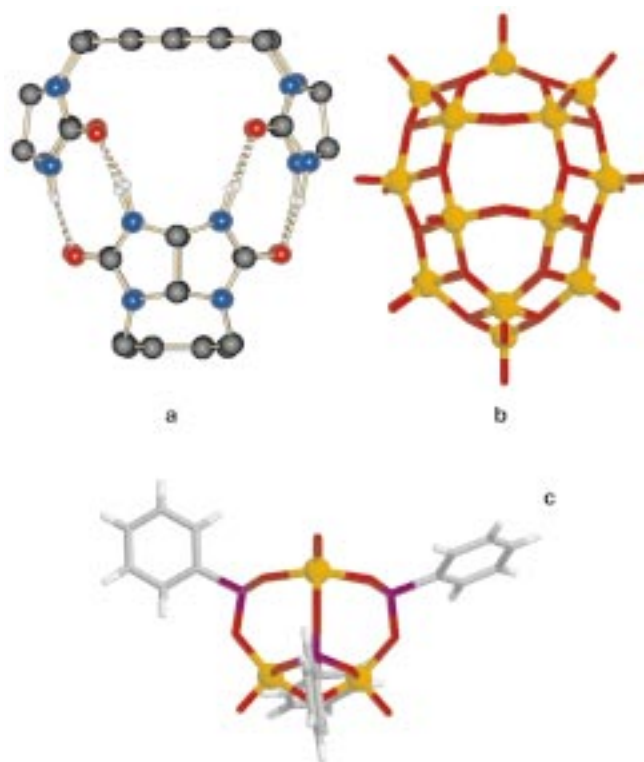


Abbildung 9. Strukturen von Wirten mit der Symmetrie D_{2d} (Tennisball) im Kristall. a) Molekulare Kapsel (Rebek et al.); b) das $[HV_{22}O_{54}]^{5-}$ -Ion; c) das $[(V_2O_3)_2(O_3PPh)_4]^{2-}$ -Ion (die C-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Atomfarben: grau = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff, rot = Sauerstoff, blau = Stickstoff, orange = Vanadium, magenta = Phosphor.

3.2. Die „Rugby-Ball“-Schale (D_{2h})

Der unseres Wissens erste D_{2h} -Wirt wurde von Vögtle et al. synthetisiert.^[18] Dieser Käfig wurde durch Cyclodimerisierung von Tetrakis(propargylether)-Einheiten aufgebaut, die durch kovalent gebundene Diin-Spacer voneinander getrennt sind (Abbildung 10a). Dieser Wirt hat zwei in chemischer Hinsicht unterschiedliche „Fenster“, durch die der Innenraum zugänglich ist.^[18]

Ähnlich wie bei ihrem D_{2d} -System haben Müller et al. die Fähigkeit von VO_5 -Pyramiden demonstriert, die D_{2h} -Schalen $[H_2V_{18}O_{44}]^{4-}$ und $[V_{14}O_{22}(OH)_4(PhPO_3)_8]^{6-}$ zu bilden, die entweder ein Azidion, Wassermoleküle oder beides einschließen (Abbildung 10b).^[16,19] Zubieta et al. berichteten ebenfalls über die Fähigkeit solcher VO_5 -Pyramiden, eine ähnliche D_{2h} -Schale, $[V_{12}O_{14}(OH)_4(PhAsO_3)_{10}]^{4-}$, aufzubauen, die zwei Methanolmoleküle einschließt.^[20]

Tabelle 4. Zusammenfassung der Symmetrieeigenschaften von schalenförmigen Wirten.

Körper oder Schale	sphärisch oder pseudosphärisch	Symmetrie	Punktgruppe(n)	asymmetrische Einheiten
Platonisch/Archimedisch	sphärisch	ikosaedrisch	I_h, I	120, 60
	sphärisch	oktaedrisch	O_h, O	48, 24
	sphärisch	tetraedrisch	T_h, T_d, T	24, 24, 12
Prismen/Antiprismen	pseudosphärisch	diedrisch	D_{nh}, D_{nd}	$4n, 4n$
Rugbyball	pseudosphärisch	diedrisch	D_{2h}	8
Tennisball	pseudosphärisch	diedrisch	D_{2d}	8

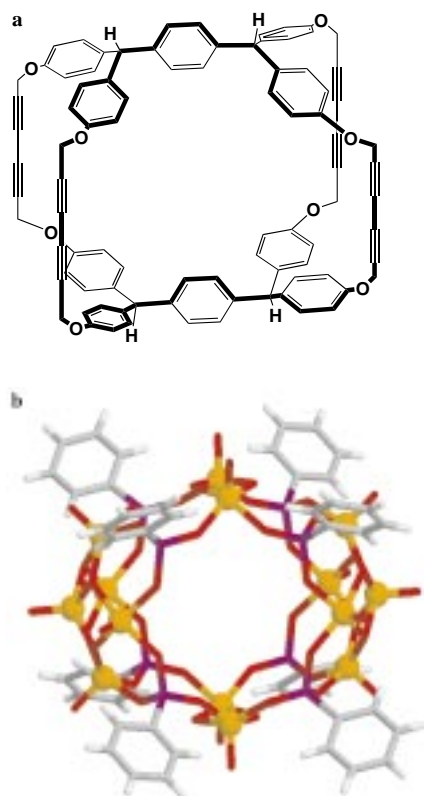


Abbildung 10. Wirte der Symmetrie D_{2h} (Rugbyball). a) Auf Tetraakis(propargylether)-Einheiten basierendes System (Vögtle et al.); b) das $[V_{14}O_{22}(OH)_4(PhPO_3)_8]^{6-}$ -Ion.

3.3. Prismen (D_{nh} , $n \geq 3$)

Der [2.2.2]Kryptand, der von Lehn et al. synthetisiert wurde, war die erste Wirtverbindung mit $n=2$ (Abbildung 11 a).^[1] Die eine ideale D_{3h} -Symmetrie aufweisenden Untereinheiten dieses Systems werden am Nord- und Südpol der Schale durch sp^3 -hybridisierte Stickstoffatome verlängert und können in sechs asymmetrische Einheiten

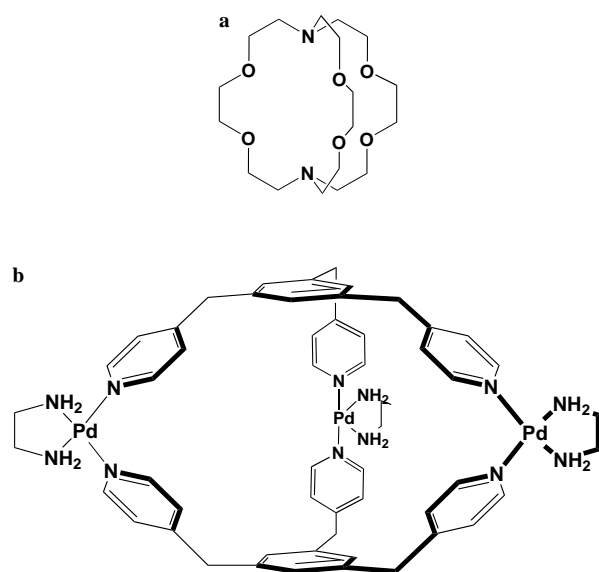


Abbildung 11. Wirte der Symmetrie D_{3h} . a) Ein [2.2.2]Kryptand; b) ein metallorganischer Wirt auf Palladiumbasis (Fujita et al.); c) ein metallorganischer Wirt auf Kupferbasis (Lehn et al.).

($[N(CH_2CH_2-O-CH_2)]_{1/6}$) unterteilt werden. Aufgrund der Größe seiner Untereinheiten kann der [2.2.2]Kryptand atomare Kationen komplexieren.^[1]

Nach der Einführung der Kryptanden folgte eine ganze Reihe von D_{3h} -symmetrischen Wirtverbindungen.^[18,21] Um ihre Bindungseigenschaften zu beeinflussen, werden oft strukturelle Änderungen an den Polen und/oder an den seitlichen Armen eingeführt oder manchmal auch Metallionen eingesetzt. Die Beispiele umfassen auch metallorganische Käfigverbindungen (Abbildung 11 b, c).^[22,23] Wegen ihrer größeren Untereinheiten können diese Systeme auch molekulare Gäste binden.^[18]

Die von Cram et al. eingeführten Carceranden waren die ersten Wirtverbindungen mit D_{4h} -Symmetrie (Abbildung 12 a).^[8] Ihre Moleküle bestehen aus kovalent Kopf-Kopf-verbundenen Cavitanen und können molekulare Gäste so einschließen, daß sie nicht mehr freigesetzt werden

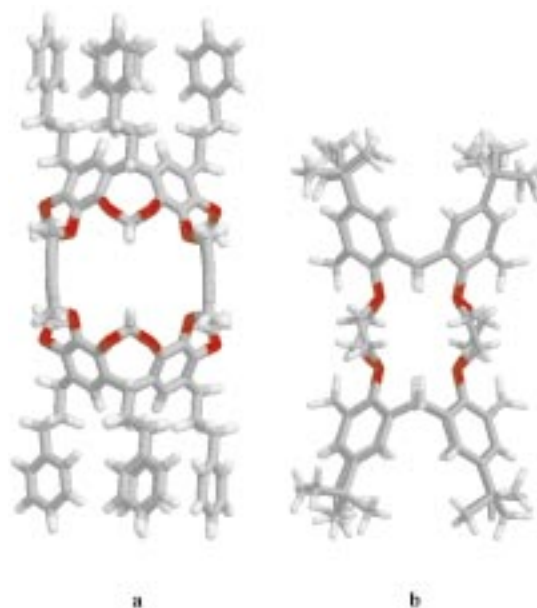


Abbildung 12. Strukturen von Wirten der Symmetrie D_{4h} im Kristall. a) Ein Carcerand (Cram et al.); b) eine Calix[4]röhre (Beer et al.).

können. In unserem Labor wurde kürzlich gezeigt,^[24] daß durch Verwendung von Calix[4]resorcinaren ähnliche Wirtverbindungen auch ohne kovalente Verknüpfung hergestellt werden können. Insbesondere konnte nachgewiesen werden, daß zwei Moleküle *C*-Phenethylcalix[4]resorcinaren und acht Moleküle Isopropylalkohol sich über 16 O–H...O-Bindungen zu einem Komplex zusammenlagern, der im festen Zustand D_{4h} -Symmetrie hat. Beer et al. haben ebenfalls einen D_{4h} -Wirt auf der Basis von Calix[4]arenen vorgestellt, die eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung aufweisen und Kationen von atomarer Größe binden (Abbildung 12b).^[25] Andere D_{4h} -Systeme umfassen auch metallhaltige Carceranden^[26] und Porphyrindimere.^[27]

Das C_{70} -Fulleren ist ein Beispiel für eine D_{5h} -Schale (Abbildung 13a). Die Untereinheiten von C_{70} sind aus jeweils 35 Kohlenstoffatomen aufgebaut, die am Äquator über fünf kovalente Bindungen verbunden sind.^[4] Pope et al. beschrieben die Bildung eines schalenförmigen Polywolframats, $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, das eine angenäherte D_{5h} -Symmetrie aufweist (Abbildung 13b).^[28] Dieses Anion, das unter anderem aus fünf P_5W_6 -Einheiten aufgebaut ist, konnte ein austauschbares Natriumion in Lösung und im Festkörper einschließen.^[28]

Zimmerman et al. haben ein Beispiel einer dendrimerartigen Anordnung beschrieben, die eine D_{6h} -Symmetrie aufweist (Abbildung 14a).^[29] Die Untereinheiten werden durch sechs kovalente Bindungen zusammengehalten und enthalten 24 asymmetrische Einheiten, die am Nord- und Südpol über Carbonsäuredimere wechselwirken, die durch H-Brücken verbunden sind. Kim et al. demonstrierten außerdem die Fähigkeit eines D_{6h} -Wirtes auf der Basis eines mit einem „Deckel“ versehenen Cucurbiturils, als molekulare Kapsel zu agieren (Abbildung 14b)^[30], während Shinkai et al. über den Entwurf einer D_{6h} -Schale durch die Verknüpfung zweier Calix[6]arene über Schwefelbrücken berichteten (Abbildung 14c).^[31]

Unseres Wissens existieren keine Wirtverbindungen mit D_{nh} -Symmetrie, bei denen $n \geq 7$ ist. Allerdings weisen wir darauf hin, daß Klüfers et al. die Fähigkeit zweier γ -Cyclodextrinmoleküle nachwiesen, mit 16 Blei(II)-Ionen einen schalenförmigen Komplex zu bilden, der aufgrund der *anti*-Anordnung der Makrocyclen eine angenäherte D_8 -Symmetrie aufweist.^[32]

3.4. Antiprismen (D_{nd} , $n \geq 3$)

Rebek et al. haben eine molekulare Kapsel mit D_{3d} -Symmetrie beschrieben (Abbildung 15).^[33] Wie bei ihrer D_{2d} -Vorgängerin sind die Untereinheiten dieser Kapsel, von denen jede aus sechs asymmetrischen Einheiten besteht, auf Glycoluril aufgebaut, und ihre Krüm-

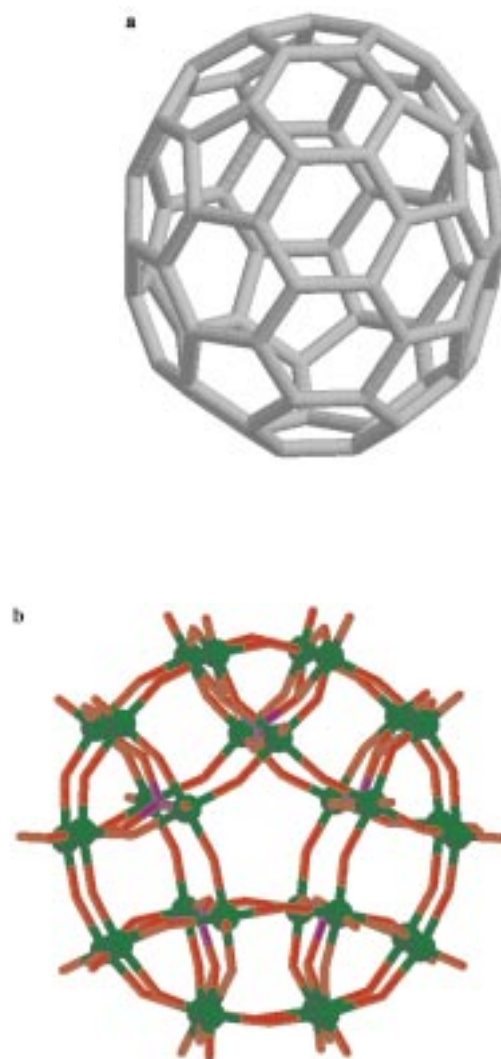


Abbildung 13. Strukturen von Wirten der Symmetrie D_{5h} im Kristall. a) C_{70} ; b) das $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ -Ion (Atomfarben: grün = Wolfram).

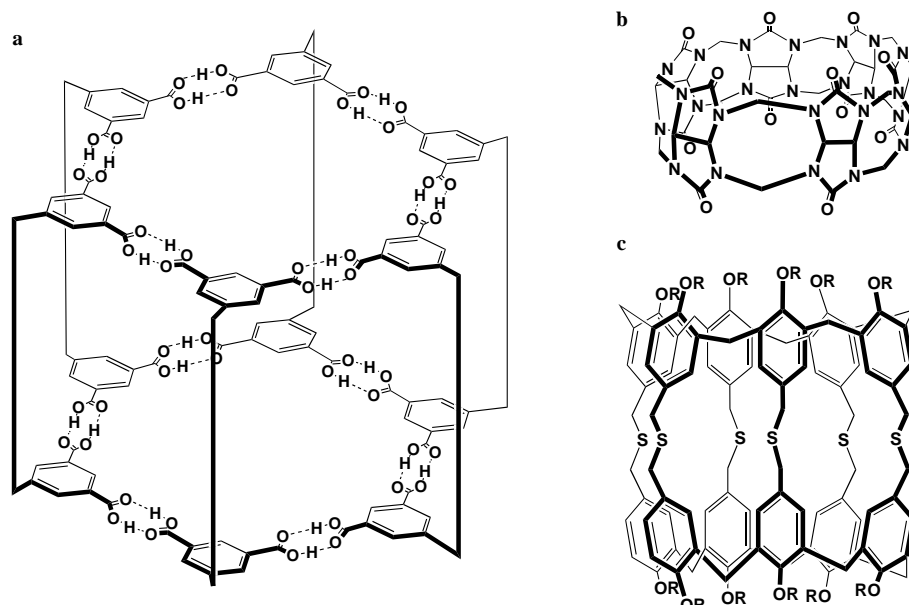


Abbildung 14. Wirtes der Symmetrie D_{6h} . a) Eine dendrimerartige Anordnung (Zimmerman et al.); b) Cucurbituril (Kim et al.); c) eine Calix[6]aren-Schale (Shinkai et al.).

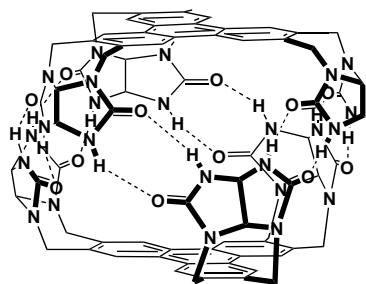


Abbildung 15. Wirt der Symmetrie D_{3d} : eine abgeflachte Kapsel (Rebek et al.).

mung wird hauptsächlich von den Methylenbrücken zu einem aromatischen Grundgerüst hervorgerufen. Die Anordnung wird von zwölf $N-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.^[33]

Noch vor dieser D_{3d} -Kapsel stellten Rebek et al. auch eine D_{4d} -Wirtverbindung her (Abbildung 16a).^[34] Basierend auf einer Kopf-Kopf-Anordnung von zwei Calix[4]arenen werden die Untereinheiten dieses Systems durch eine kreisförmige Anordnung von acht Harnstoffeinheiten zusammengehalten, die über 16 $N-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken. Bemerkenswerterweise wird die D_{4d} -Symmetrie dieses Wirtes nur in Abwesenheit der H-Brücken eingenommen. Nach Molecular-modeling-Studien ist die gebildete Kapsel geräumig genug, um zwei Benzolmoleküle einzuschließen.^[34]

Müller et al. haben auch nachgewiesen, daß VO_5 -Pyramiden sich unter bestimmten Bedingungen zu einer D_{4d} -Kapsel, $[H_4V_{18}O_{42}]^{8-}$, zusammenlagern (Abbildung 16b).^[35] Im Hohlraum dieses ionischen Wirtes kann ein Halogenidion untergebracht werden.^[35]

Soweit uns bekannt ist, sind bislang keine Wirtverbindungen mit D_{nd} -Symmetrie und $n \geq 5$ beschrieben worden.

3.5. Platonische Körper

Die Platonischen Körper bilden eine Familie aus fünf konvexen und gleichförmigen Polyedern, die jeweils aus gleichen regelmäßigen Polygonen aufgebaut sind und die Symmetrie 32, 432 oder 532 aufweisen. Daraus folgt, daß die drei Koordinatenachsen in jedem Körper äquivalent sind, was diese Polyeder zu Modellfällen für den Aufbau von Sphäroiden macht.

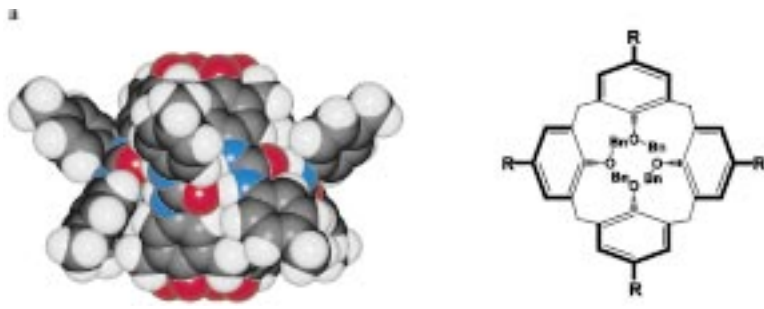


Abbildung 16. Wirt der Symmetrie D_{4d} : a) Struktur eines Calix[4]aren-Dimers im Kristall (Rebek et al.), die Benzylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (rechts daneben: Formeldarstellung des Calix[4]arens, $R = NH(CO)NH(C_6H_5)$, $Bn = Benzyl$); b) das $[H_4V_{18}O_{42}]^{8-}$ -Ion.

3.5.1. Tetraedrische Systeme (T_d , T_h , T)

Der makrotricyclische Sphärand, der von Lehn et al. entworfen wurde, war der erste tetraedrische Wirt (Abbildung 17a).^[36] Die Brückenkopf-Stickstoffatome, die sich an

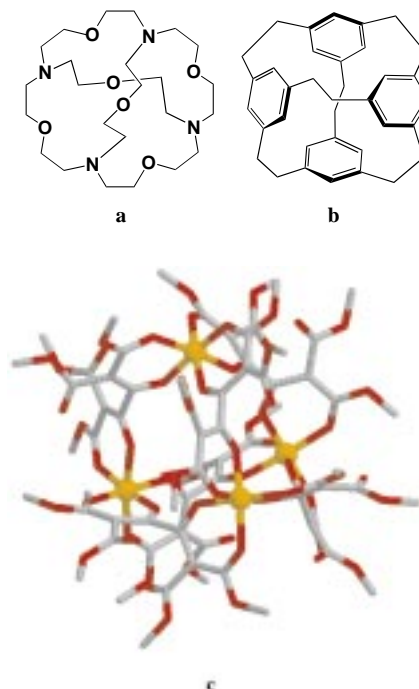
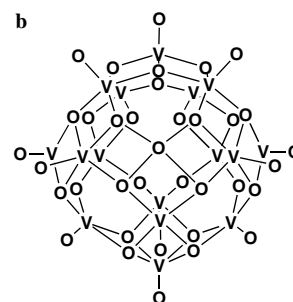


Abbildung 17. Tetraedrische Wirte der Symmetrie T_d : a) Ein Sphärand (Lehn et al.); b) ein Sphäraphan (Vögtle et al.); c) eine Käfigverbindung auf Metallbasis (Saalfrank et al.; Atomfarben: orange = Eisen).

den Ecken des Tetraeders befinden, und die Ethylenoxyethylen-Einheiten, die die Kanten bilden, legen die dreizähligen bzw. zweizähligen Rotationsachsen fest. Daher ist der Sphärand aus 24 asymmetrischen Einheiten, $[(N)_{1/3}-(CH_2CH_2)-(O)_{1/2}]_{1/2}$, zusammengesetzt. Bemerkenswerterweise binden dieses Molekül und seine vierfach protonierte Form ein Ammonium- bzw. ein Chloridion. Schmidtchen et al. beschrieben ähnliche tetraedrische Käfigmoleküle, deren Kanten vollständig aus Methylenbrücken bestehen,^[37] während Vögtle et al. über die Synthese eines hohlen Kohlenwasserstoffmoleküls berichteten, das sie Sphäriphan nannten (Abbildung 17b).^[18]

Saalfrank et al. waren die ersten, die metallhaltige tetraedrische Käfigmoleküle synthetisierten, indem sie Metall-



ionen als Ecken und verbrückende Malonatliganden als Kanten gebrauchten (Abbildung 17c).^[38] Interessanterweise sind diese M_4L_6 -Käfige wegen eines Knicks in jedem Liganden adamantanartig.^[38] Bezüglich des Wirt-Gast-Verhaltens konnte für eine eisenhaltige Verbindung gezeigt werden, daß sie ein einzelnes Ammoniumion komplexiert.^[39]

Auf die Vorstellung dieser metallbasierten Systeme folgten ähnliche tetraedrische Käfigmoleküle. Raymond et al.^[40] und Huttner et al.^[41] entdeckten beispielsweise, daß auch lineare anstelle der gekrümmten Liganden bei der Bildung solcher Käfige eingesetzt werden können. Im ersten Fall wurden

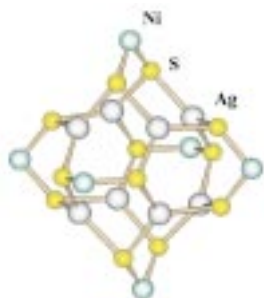


Abbildung 18. Tetraedrischer Wirt der Symmetrie T_h : Struktur des $[Ag_8Ni_6\{SC(Me)_2CH(NH_2)CO_2\}_{12}Cl\}^{5-}$ -Ions.

zweizählige Liganden dazu verwendet, die Koordinationsstellen um jedes Metallzentrum vollständig zu besetzen, während im zweiten Fall einzählige Liganden mit Endgruppen benutzt wurden. Diese Wirte bildeten Komplexe mit vier Dimethylformamidmolekülen bzw. mit einem Tetrafluoroborat-Ion.^[40,41]

Huan et al.,^[42] Birker et al.^[43] sowie Bürgi et al.^[44] beschrieben die Bildung von tetraedrischen schalenförmigen Wirt-

systemen, $[H_{12}(VO_2)_{12}(C_6H_5PO_3)_8]^{4-}$, $[M_8^I M_6^{II}\{SC(Me)_2CH(NH_2)CO_2\}_{12}Cl\}^{5-}$ (wobei $M_8^I M_6^{II} = Cu_8^I Ni_6^{II}, Ag_8^I Ni_6^{II}, Ag_8^I Pd_6^{II}$) und $[ICd_8(SCH_2CH_2OH)_{12}]^{3+}$, die Vanadium- und Schwefelatome an den Eckpunkten eines Ikosaeders haben (Abbildung 18). In diesen Strukturen sitzen außerdem Phosphor- und Metallionen auf den Mittelpunkten der dreieckigen Seitenflächen, die den Ecken eines Würfels entsprechen. Daher gehören diese Schalenmoleküle zur Punktgruppe T_h , der Punktgruppe des Volleyballs (Abbildung 19).

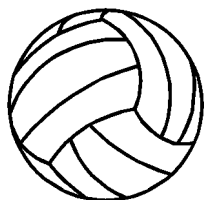


Abbildung 19. Ein Volleyball, ein Objekt der Symmetrie T_h .

3.5.2. Oktaedrische Systeme (O_h , O)

Wir beschreiben nun vier oktaedrische Wirtstrukturen, die mit Platonischen Körpern verwandt sind. Drei basieren auf dem Würfel, während eine sowohl Merkmale des Würfels als auch des Oktaeders aufweist.

Die erste Verbindung ist ein System auf der Grundlage eines Cyclophanes, die von Murakami et al. beschrieben wurde (Abbildung 20a).^[45] Die Seiten dieses Wirtes bestehen aus Tetraaza[3.3.3.3]paracyclophan-Einheiten, und sein achtfach protoniertes Kation bindet anionische Gäste.^[45] Das Molekül besteht aus 48 asymmetrischen Einheiten, $[(N)_{1/3}-(CH_2)-(C_6H_4)_{1/2}]_{1/2}$.

Die zweite Verbindung ist ein Polyoxovanadat, $[(VO_6)(RPO_3)_8]^+$ ($R = tBu, OSiMe_3$), über das von Zubietta et al.^[46] sowie von Thorn et al.^[17] berichtet wurde und das aus VO_5 -Pyramiden und Phosphonatliganden besteht (Abbildung 20b). Die Vanadiumatome dieser Schale befinden sich auf den Eckpunkten eines Oktaeders, während die Phosphoratome die Ecken eines Würfels bilden, was die Dualität

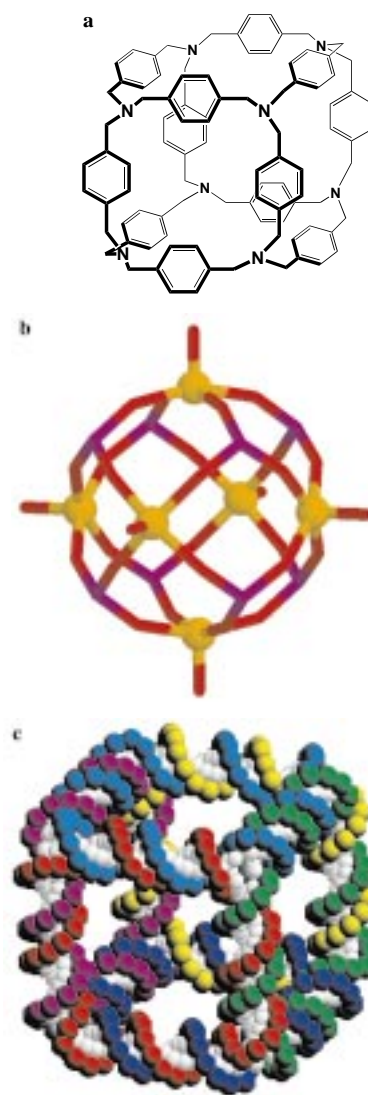


Abbildung 20. Oktaedrische Wirte. a) Ein Wirt auf Cyclophanbasis (Murakami et al.); b) Struktur des $[(VO_6)(RPO_3)_8]^+$ -Ions ($R = tBu, OSiMe_3$) im Kristall; c) ein aus DNA aufgebauter Würfel (Chen und Seeman; Wiedergabe mit Genehmigung von Prof. Nadrian Seeman, weitere Einzelheiten siehe unter <http://seemanlab4.chem.nyu.edu>).

dieser beiden Polyeder verdeutlicht. In beiden Fällen konnte für die Wirte gezeigt werden, daß sie ein Chloridion komplexieren.^[46,17]

Die dritte Verbindung ist ein Goldselenid-Würfel, $[NaAu_{12}Se_8]^{3-}$, über den Kanatzidis et al. berichteten.^[47] Das Anion besteht aus acht Selen- und zwölf Goldatomen. Das Zentrum des Komplexes wird von einem Natriumkation eingenommen.^[47]

Die vierte Verbindung ist ein von Seeman et al. synthetisierter Würfel, dessen Komponenten auf Desoxyribonucleinsäure (DNA) basieren (Abbildung 20c).^[48a] Hier wurden die Eigenschaften der Doppelhelix ausgenutzt, einen Richtungssinn zu haben und Verzweigungspunkte bilden zu können,^[48b] um die Kanten bzw. die Eckpunkte zu bilden. Interessanterweise wird jede Seitenfläche dieses Moleküls von einem cyclischen Strang gebildet, der mit den Strängen benachbarter Seiten verkettet ist. Molecular-modeling-Untersuchungen weisen auf eine Kantenlänge von ca. 68 Å hin.^[48a]

3.5.3. Ikosaedrische Systeme (I_h , I)

Sphärische Viren sind ikosaedrische molekulare Wirte, die den Platonischen Körpern verwandt sind (Abbildung 21 a).^[3] Aufgebaut aus identischen Kopien von Proteinen, die sich über nichtkovalente Wechselwirkungen zusammenlagern,

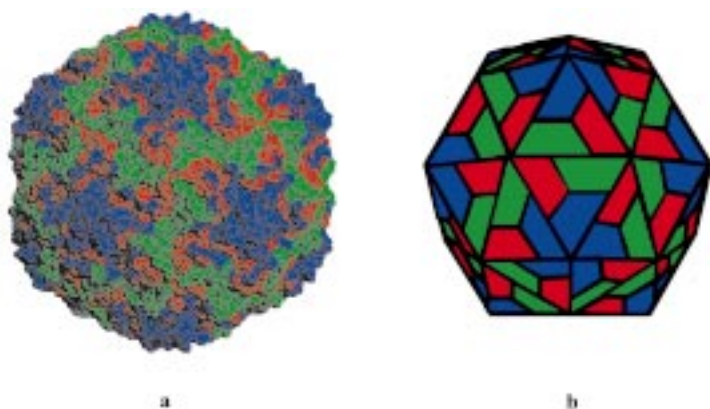


Abbildung 21. Ein ikosaedrischer Wirt: a) Struktur des Rhinovirus, eines sphärischen Virus, der den gewöhnlichen Schnupfen hervorruft, im Kristall; b) schematische Darstellung des Rhinovirus, in der die Triangulation gezeigt wird (die roten, grünen und blauen Bereiche stellen Aminosäuren dar).

haben sie Durchmesser von 15 bis 90 nm und umschließen Stränge von Ribonucleinsäure (RNA). Obwohl sphärische Viren mindestens 60 Untereinheiten aufweisen müssen, bestehen die meisten aus $60n$ Untereinheiten (mit $n = 2, 3, 4, \dots$), was auf eine verringerte Symmetrie ihrer Polygone (Abbildung 21 b) hinweist. Dieser Vorgang, als Triangulation bezeichnet, führt zu quasi-äquivalenten Positionen auf der Oberfläche der Schale, die es dem Viruspartikel ermöglichen, die RNA mit der größtmöglichen Zahl von Untereinheiten zu bedecken. Da aus Symmetriegründen nur bestimmte Triangulationen zulässig sind, ist es möglich, Virusstrukturen nach einem einheitlichen System zu klassifizieren.^[12]

Kretschmer et al. haben vor kurzem beschrieben, daß zwölf CpSmCl_2 -Einheiten ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) die neutrale, auf Samarium basierende Schale $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}]$ bilden können, bei der die zwölf Samariumatome sich auf den Eckpunkten eines Ikosaeders befinden, während 20 Chloridionen die Ecken eines Dodekaeders bilden.^[49] Die übrigen Chloridionen bilden ein Tetraeder im Zentrum der Schale.

3.6. Archimedische Körper

Die Archimedischen Körper bilden eine Familie aus 13 konvexen gleichförmigen Polyedern, die aus zwei oder mehr gleichseitigen Vielecken aufgebaut sind, und die – wie die Platonischen Körper – die Symmetrie 32, 432 oder 532 aufweisen. Daher sind auch bei diesen Körpern die drei Koordinatenachsen äquivalent, so daß sie zusätzlich zu den Platonischen Körpern als Modelle für den Entwurf von Sphäroiden dienen können.

3.6.1. Das abgestumpfte Tetraeder

Fujita et al.,^[50] Stang et al.^[51] sowie Hartshorn und Steel^[52] haben Synthesen von M_6L_4 -Käfigen beschrieben, die topologisch analog zu einem abgestumpften Tetraeder sind (Abbildung 22). Diese Systeme, die man auch als invertierte M_4L_6 -Gerüste betrachten kann, bestehen aus Metallionen und

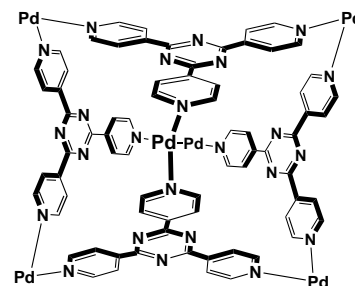


Abbildung 22. Ein Käfig auf Metallbasis (Fujita et al.): ein Wirt auf der Grundlage des abgestumpften Tetraeders.

verbrückenden aromatischen Liganden, die die zwei- bzw. dreizähligen Rotationsachsen bilden. Interessanterweise hat das von Stang et al. beschriebene System chirale Endgruppen, so daß das System T -Symmetrie aufweist und daher chiral ist.^[51] Bezüglich des Wirt-Gast-Verhaltens zeigten Röntgenstrukturanalysen der Verbindung von Fujita et al., daß sie einen Komplex mit vier Adamantylcarboxylat-Ionen bildet, während die Verbindung von Hartshorn und Steel ein Molekül Dimethylsulfoxid einschließt.^[50,52] Nach den massenspektroskopischen Daten assoziiert der von Stang et al. publizierte Käfig mit vier Triflationen.^[51]

Zubieta et al. berichteten über die Bildung von $[\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$, eines dem abgestumpften Tetraeder äquivalenten Käfigmoleküls.^[53] Aufgebaut aus vier Mo^{VI} - und zwölf Mo^{V} -Zentren hat dieses Wirtmolekül einen zentralen $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{20-}$ -Kern, der Protonen oder ein Natriumion einschließt.^[53]

3.6.2. Das Kuboktaeder

González-Duarte et al. berichteten vor kurzem über die Zusammenlagerung von acht Cadmiumionen und 16 Thiolatliganden in wässriger Lösung zum hochgeladenen Käfig $[\text{ClCd}_8\{\text{SCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}\}_{16}]^{15+}$, dessen Schwefelatome die Eckpunkte eines Kuboktaeders bilden.^[54] Der Wirt enthält ein zentrales Chloridion und im Inneren eine tetraedrische Anordnung von Cadmiumionen.^[54] Interessanterweise zogen Ross et al. anhand von Kraftfeldrechnungen (MM2) die Existenz eines Moleküls in Betracht, das acht Benzolringe und entweder zwölf Schwefel- oder zwölf Sauerstoffatome enthält, und nannten es Heterosphärophan (Abbildung 23).^[55] Obwohl in der Originalveröffentlichung nicht darauf hingewiesen wird, weist auch diese

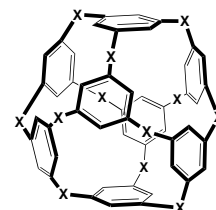


Abbildung 23. Eine theoretisch denkbare organische Schale auf Grundlage des Kuboktaeders (X = O, S).

molekulare Schale eine Topologie auf, die mit der eines Kuboktaeders identisch ist.

3.6.3. Das abgestumpfte Oktaeder

Zhang und Seeman konstruierten eine auf DNA basierende Schale, die einem abgestumpften Oktaeder analog ist.^[56] Die Kanten dieses Moleküls, die jede zwei Windungen der Doppelhelix enthalten, bestehen aus 1440 Nucleotiden, und das Molekulargewicht der Verbindung, die insgesamt ein [14]Catenan ist, beträgt 790 000 Da. Interessanterweise beruht die Synthesestrategie auf einem Festphasenansatz, bei dem ein Netz von Quadraten so verbunden wird, daß ein Polyeder entsteht. Bislang ist noch unklar, welche Form das Molekül in verschiedenen Lösungsmitteln einnimmt.^[56]

Kretschmer et al. beschrieben die Bildung des Lanthanidkomplexes $[\text{Cp}_6\text{Yb}_6\text{Cl}_{13}]^-$, der einem abgestumpften Oktaeder entspricht.^[49] Das Anion enthält sechs Ytterbiumzentren, die sich auf den Eckpunkten eines Oktaeders befinden, sowie zwölf verbrückende Chloridionen. Ein einzelnes Chloridion nimmt das Zentrum der Schale ein.^[49]

3.6.4. Das Rhombenkuboktaeder

Müller et al. zeigten, daß 24 Sauerstoffatome des Polyoxometallats $[\text{As}_4\text{Mo}_6\text{V}_7\text{O}_{39}]^{2-}$ der Struktur eines Rhombenkuboktaeders zugerechnet werden können.^[57] Bemerkenswerterweise ist eine starke „tetraedrische Verzerrung“ des Ions erforderlich, damit dieser Wirt dem Polyeder entspricht. In fester Phase komplexiert diese Schale ein Sulfation.^[57]

3.6.5. Der abgeschrägte Würfel

Wir haben gezeigt, daß sich sechs Calix[4]resorcinaren-Moleküle und acht Wassermoleküle in unpolaren Lösungsmitteln zu einer sphärischen molekularen Anordnung zusammenlagern, die einem abgeschrägten Würfel entspricht (Abbildung 24).^[8] Die Schale besteht aus 24 asymmetrischen Einheiten (die Calix[4]aren-Moleküle liegen auf vierzähligen, die Wassermoleküle auf dreizähligen Drehachsen), in denen die Eckpunkte der quadratischen Seiten des Polyeders den

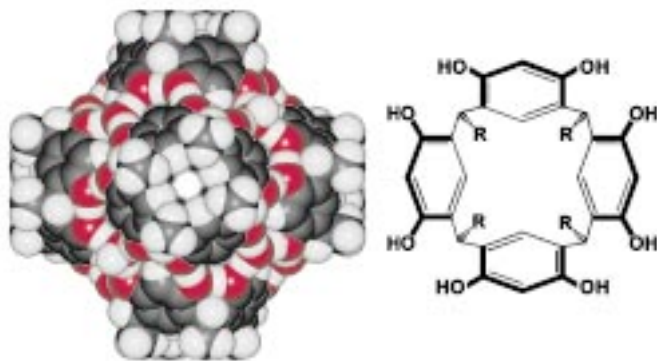


Abbildung 24. Kristallstruktur des Calix[4]resorcinaren-Sphäroids, einer Schale auf Grundlage des abgeschrägten Würfels (rechts daneben: Formel-darstellung des Calix[4]resorcinarens, R = Me).

Ecken der Calixarene und die Mittelpunkte der acht Dreiecke, die drei Quadraten benachbart sind, Wassermolekülen entsprechen. Diese Anordnung, die einen Außendurchmesser von 24 Å und ein Innenvolumen von ca. 1375 Å³ hat, wird von 60 O–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

3.6.6. Das abgestumpfte Ikosaeder

Buckminsterfulleren, ein Allotrop des Kohlenstoffs, ist topologisch einem abgestumpften Ikosaeder äquivalent, einem Archimedischen Körper, in dem zwölf gleichseitige Fünfecke und 20 Sechsecke enthalten sind (Abbildung 25).^[4] Jedes Kohlenstoffatom dieses Fulleren entspricht einem Eckpunkt des Polyeders. Infolgedessen enthält C₆₀ 120 asymmetrische Einheiten, die von 90 kovalenten Bindungen zusammengehalten werden, was der Zahl der Kanten dieses Körpers entspricht.^[9]

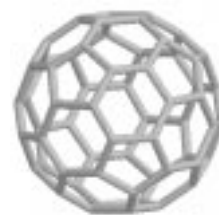


Abbildung 25. Struktur von Buckminsterfulleren (C₆₀), einer Schale auf der Grundlage des abgestumpften Ikosaeders, im Kristall.

3.7. Archimedische Zwillinge

Die bislang beschriebenen Polyeder bilden zwei endliche und zwei unendliche Familien, in denen jeder Körper aus identischen Eckpunkten, Kanten und entweder einem einzigen oder zwei oder mehreren regelmäßigen Vielecken besteht. Dabei ist aber interessant, daß es eine Familie von Körpern gibt, die aus unregelmäßigen Vielecken aufgebaut sind und die ebenfalls als Modelle für die Konstruktion von Sphäroiden dienen können. Bekannt als Archimedische Zwillinge,^[9] manchmal auch Catalanische Körper genannt, werden diese Polyeder einfach dadurch aufgebaut, daß man die Mittelpunkte der Seitenflächen eines Archimedischen Körpers miteinander verbindet. Auf diese Weise erhält man 13 Polyeder, die zwei oder mehr voneinander verschiedene Eckpunkte und identische unregelmäßige Vielecke als Seitenflächen haben (Abbildung 26). Daraus folgt, daß die chemischen Untereinheiten, die man zum Aufbau entsprechender Wirtmoleküle benutzt, keinen regelmäßigen Vielecken entsprechen können.

3.7.1. Das Rhombendodekaeder

Soweit uns bekannt ist, gibt es nur eine Wirtstruktur, die der Struktur eines Archimedischen Zwillings entspricht. Harrison et al. führten aus, daß die Quartärstruktur von Ferritin, einem wichtigen Eisenspeicherprotein von Tieren, Bakterien und Pflanzen, der Struktur eines Rhombendodekaeders entspricht.^[58] Aufgebaut aus 24 identischen Polypeptiduntereinheiten (Abbildung 27a), enthält dieses Protein, das einen Durchmesser von annähernd 125 Å hat, bis zu 4500 Eisenatome in Form von hydratisiertem Eisen(III)-oxid mit wechselnden Mengen Phosphat: $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4)_n]$.^[59] Die Untereinheiten, die ihrerseits aus Vier-Helix-Bündeln bestehen, lagern sich über nichtkovalente

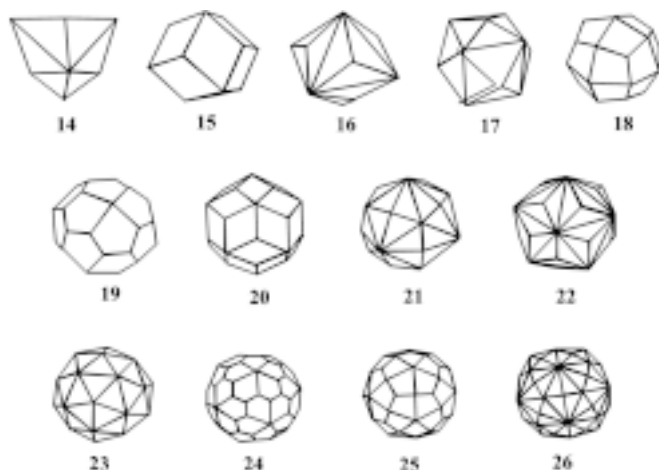


Abbildung 26. Die 13 Archimedischen Zwillinge, die von den entsprechenden Archimedischen Körpern abgeleitet sind (siehe Abbildung 6). Triakistetraeder (14), Rhombendodekaeder (15), Triakisoktaeder (16), Tetrakishehexaeder (17), Deltoidikositetraeder (18), Pentagonalikositetraeder (19), Rhombentriakontaeder (20), Disdyakisdodekaeder (21), Triakisikosaeder (22), Pentakisdodekaeder (23), Deltoidhexakontaeder (24), Pentagonalhexakontaeder (25), Disdyakistriakontaeder (26).

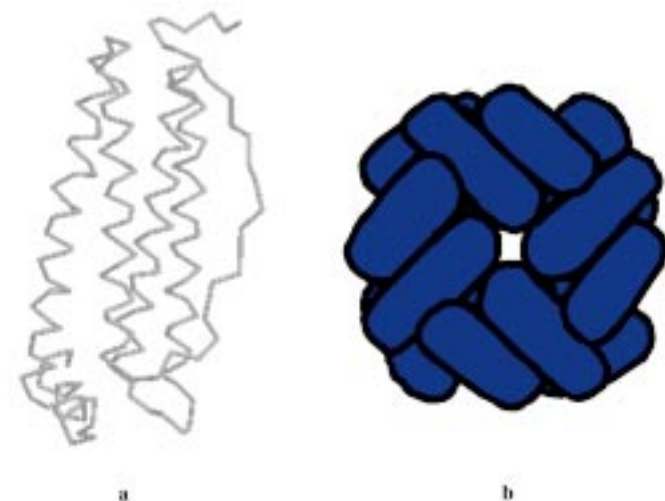


Abbildung 27. Struktur von Ferritin, einem sphärischen Wirt auf der Basis des Rhombendodekaeders, im Kristall. a) Rückgrat der Polypeptiduntereinheit (C_α -Atome); b) Darstellung der von den Untereinheiten (blaue Zylinder) eingenommenen Anordnung.

Wechselwirkungen zusammen und bilden Dimere, die den Seitenflächen des Körpers entsprechen (Abbildung 27b).

3.8. Unregelmäßige Vielecke

Es ist auch wichtig, darauf hinzuweisen, daß dann, wenn die Platonischen Körper „partiell“ so gekappt werden, daß die Archimedischen Körper nicht erhalten werden, oder wenn eine Kappung an Archimedischen Körpern vorgenommen wird, die resultierenden Körper keine regelmäßigen Seitenflächen haben werden. Stattdessen können sie, wie die Archimedischen Zwillinge, aufgrund ihrer kubischen Symmetrie als Modelle für den Entwurf von Sphäroiden dienen. Tatsächlich fällt auf, daß von den bis heute entworfenen

sphärischen molekularen Wirten alle unter Verwendung solcher chemischer Untereinheiten aufgebaut wurden, die entweder regelmäßigen Vielecken entsprechen (z.B. Calix-[4]arene, VO_5 -Pyramiden, dreizählige verbrückende Liganden) oder sogar regelmäßige Vielecke bilden (z.B. auf Kohlenstoff basierende Fünf- und Sechsecke). Weiterhin legt die Erkenntnis, daß Kugelschalen – wie im Falle des Ferritins – auch aus Vielecken mit unregelmäßigen Seiten aufgebaut werden können, nahe, daß Kugelschalen auf der Grundlage solcher irregulärer Polygone gezielt entworfen werden können.

3.9. Niedrigere Symmetrien

Wir haben gezeigt, daß drei Klassen von konvexen gleichförmigen Polyedern, Platonische und Archimedische Körper sowie Prismen und Antiprismen, und zwei weitere Schalen – der Rugbyball und der Tennisball – sowie die Archimedischen Zwillinge existieren, deren Gerüste als Modelle für den Entwurf von sphärischen und pseudosphärischen molekularen Wirten dienen können. Jede der hier besprochenen Wirtverbindungen entspricht einem dieser Polyeder, wobei das System mit der niedrigsten Symmetrie der Punktgruppe D_{2d} angehört. Allerdings ist es auch möglich, Schalen mit einer niedrigeren Symmetrie als D_{2d} zu konstruieren. In einigen Fällen können solche Wirte einzigartige Formen von Stereoisomerie aufweisen, denen wir uns im folgenden zuwenden.

3.9.1. Schalen mit den Symmetrien D_n , S_{2n} oder C_{nh}

Von den verbleibenden acht Punktgruppen haben drei eine Hauptachse C_n und entweder eine C_2 -Achse oder eine Spiegelebene senkrecht zur C_n -Achse: D_n , S_{2n} und C_{nh} .^[60] Gehört eine Schale zu einer dieser Punktgruppen, so kann gezeigt werden, daß sie entweder auf einem konvexen gleichförmigen Polyeder, der Rugbyball-Schale, der Tennisball-Schale oder einem Archimedischen Zwilling basiert. Ein derartiger Wirt würde nicht alle Symmetrieelemente eines dieser Körper enthalten, an seiner Oberfläche würden sich aber Punkte befinden, die Punkten an der Oberfläche des Körpers oder der Schale entsprechen.

Drei Literaturbeispiele verdeutlichen diese Prinzipien. Das erste ist das D_{4d} -Calix[4]aren-Dimer von Shimizu und Rebek (Abbildung 16a).^[34] Wie zuvor erwähnt weist diese molekulare Kapsel nur dann die Symmetrie D_{4d} auf, wenn man die Wasserstoffbrückenbindungen nicht berücksichtigt. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß die Schalenstruktur dieses Wirtes mit intakten Wasserstoffbrückenbindungen die Symmetrie S_8 aufweist, was am gerichteten Netz der Harnstoff-Wasserstoffbrücken liegt.^[34] Da Nord- und Südpol dieser Anordnung identisch sind, basiert dieser Wirt auf einem quadratischen Antiprisma. Das zweite Beispiel sind Collets Kryptophane.^[61] Bekanntlich liefert die Synthese von Kryptophanen zwei geometrische Isomere, die *anti*- und die *syn*-Form, was der Stellung der Substituenten R in bezug auf die Brücken entspricht (Abbildung 28).^[61] Obwohl die *anti*- und die *syn*-Form zu verschiedenen Punktgruppen gehören, D_3

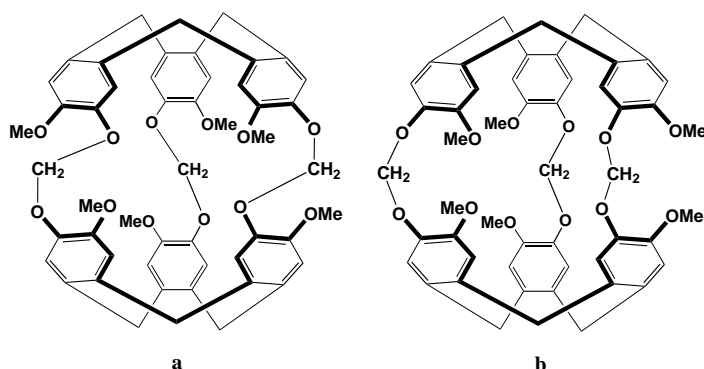


Abbildung 28. Collets Kryptophane, Schalen auf der Basis des trigonalen Prismas. a) *anti*-Isomer (Symmetrie D_3); b) *syn*-Isomer (Symmetrie C_{3h}).

bzw. C_{3h} , leiten sich beide Isomere vom trigonalen Prisma ab. Das dritte Beispiel ist das Calix[4]resorcinaren-Sphäroid.^[8] Symmetriebetrachtungen zeigen, daß die höchste Symmetriedarstellung der Anordnung unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen D_2 ist.^[8] Trotzdem entsprechen die Positionen der Calixaren- und Wassermoleküle dieses Konformers den Punkten auf der Oberfläche eines abgeschragten Würfels.

3.9.2. Schalen mit den Symmetrien C_n , C_{nv} , C_s , C_i oder C_1

Die fünf verbleibenden Punktgruppen C_n , C_{nv} , C_s , C_i und C_1 lassen keine Kombination von Symmetrieeoperationen zu, bei der ein Prisma oder Antiprisma entsteht.^[60]

Infolgedessen sind schalenartige Wirte, die zu diesen Punktgruppen gehören, weder sphärisch noch pseudosphärisch, können wegen ihrer nichtgleichförmigen Innen- und Außenseiten aber einzigartige Formen von Stereoisomerie aufweisen.

Ein Beispiel ist der von Reinhoudt et al. entworfene Carcerand (Abbildung 29).^[62] Dieses Molekül, das aus zwei verschiedenen Calix[4]arenen aufgebaut ist, gehört zur Punktgruppe C_{4v} und bildet daher Carceplexe, in denen der Gast innerhalb des Hohlraums zwei verschiedene Orientierungen einnehmen kann, die zwei isomeren Zuständen entsprechen.^[62] Rebek et al. beschrieben ebenfalls die Synthese einer chiralen molekularen Kapsel mit der Symmetrie C_2 .^[63] Insbesondere war der Wirt so entworfen, daß die Enden seiner Untereinheiten verschieden waren. Wie Rebek et al. gezeigt haben, bildet die Verbindung mit chiralen Gästen zuvor unbekannte diastereomere Wirt-Gast-Komplexe. Einige höhere Fullerene gehören ebenfalls solchen

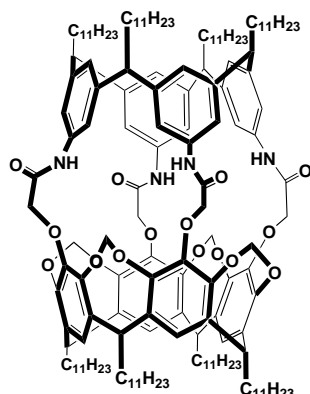


Abbildung 29. Ein Carcerand der Symmetrie C_{4v} (Reinhoudt et al.).

Punktgruppen an (z.B. C_{78} mit der Punktgruppe C_{2v}).^[4] Erwartungsgemäß enthalten diese Käfigmoleküle, im Unterschied zu C_{60} , steigende Zahlen nichtäquivalenter Kohlenstoffatome, was in ihren ^{13}C -NMR-Spektren zum Ausdruck kommt.^[4]

4. Synthese

Wie bereits erwähnt wird ein auf Grundlage der Symmetrie erfolgreicher Ansatz zum Aufbau molekularer Architekturen sich nicht mit der Natur der Atome befassen, die das Gerüst bilden, da es die Symmetrie der Struktur ist, die letztendlich den Entwurf vorgibt. Die Auswahl geeigneter chemischer Untereinheiten und das Aufstellen von Synthesewegen bleibt dennoch die Aufgabe des Chemikers.

In diesem Zusammenhang deckt eine sorgfältige Analyse der verfügbaren Daten auf, daß die Synthesen von sphärischen und pseudosphärischen Wirtverbindungen in zwei Kategorien eingeteilt werden können: 1) spontane Bildung und 2) Mehrstufensynthese (Tabelle 5). Im ersten Fall werden die Wirte in einem einzigen Schritt einfach durch Zusammengeben der Untereinheiten in einem geeigneten Lösungsmittel aufgebaut, wo der Prozeß der Selbstanordnung ablaufen kann. Beispiele hierfür umfassen Polyoxometallate, molekulare Kapseln, metallorganische Käfigverbindungen, Fullerene, das Calix[4]resorcinaren-Sphäroid, Ferritin und sphärische Viren. In allen Fällen haben identische Komponenten auch einen identischen Informationsgehalt, und die

Tabelle 5. Synthesewege für und Symmetrien von schalenförmigen Wirten.^[a]

spontane Bildung	vielfufiger Aufbau
Buckminsterfulleren (I_h), sphärische Viren (I)	auf DNA basierende Polyeder (O)
Ferritin (O), Calix[4]resorcinaren-Sphäroid (O)	Sphäranden (T_d)
Polyoxometallate (O_h , T_d , D)	Kryptanden, Carceranden, Kryptophane (D_{nh})
metallorganische Käfigverbindungen (T_d , T , D)	
molekulare Kapseln (D)	

[a] In Klammern Angabe der Punktgruppe(n) des Wirtes.

schließlich entstandene Struktur hat Eigenschaften, die bei den einzelnen Untereinheiten nicht gefunden werden.^[34] Im zweiten Fall wird dagegen ein Vielstufenprozeß durchgeführt, in dessen Verlauf bei vielen Syntheseschritten einander unähnliche Komponenten umgesetzt werden. Beispiele hierfür umfassen Kryptanden, Carceranden, Kryptophane, Sphäranden sowie auf DNA aufgebaute Polyeder. Die Untereinheiten dieser Systeme werden typischerweise durch kovalente Bindungen zusammengehalten.

5. Selbstorganisation

Von Beginn unserer Diskussion an vertraten wir die Ansicht, daß Selbstorganisation den Aufbau molekularer Architekturen aus identischen Untereinheiten bedeutet. Wenn dies der Fall ist, dann wurde jedes der hier beschriebenen Wirtmoleküle durch Selbstorganisation als Folge von

durch die räumlichen Verhältnisse gegebenen Symmetrieverfordernissen entworfen. Kryptanden und Carceranden wären Beispiele für Selbstorganisation, da zum Aufbau ihrer Gerüste identische Untereinheiten verwendet werden. Uns scheint es jedoch, daß die Bezeichnung „Selbstorganisation“ die Bildung des molekularen Gerüsts in einem Schritt erfordert.^[11] Eine solche Sichtweise würde tatsächlich nur solche schalenartigen Wirtmoleküle umfassen, die sich eher spontan und nicht in einem vielstufigen Prozeß bilden. Folglich glauben wir, daß „Selbstorganisation“ in bezug auf schalenartige Wirte beschrieben werden kann als der einstufige Aufbau molekularer Architekturen aus identischen chemischen Untereinheiten in der Weise, daß die schließlich erhaltene Struktur entsprechend den Prinzipien der Geometrie geordnet ist. Bemerkenswerterweise schließt eine solche Beschreibung prinzipiell auch unendliche Gerüste ein, wie die Anordnung von Atomen und Molekülen zu Kristallen, und erfordert aufgrund der strukturellen Organisation gerichtete Wechselwirkungen (z.B. kovalente, nichtkovalente oder koordinative Bindungen), um den Prozeß der Anordnung zu bewirken.

6. Warum gerade Platonische und Archimedische Körper?

Unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Interesses in der Synthesechemie am Aufbau von molekularen Gerüsten im Nanometermaßstab^[64–67] sowie an der Miniaturisierung funktioneller Mikrostrukturen^[68] wird klar, warum die Platonischen und Archimedischen Körper geeignete Modelle für den Entwurf von Schalen sind.

Zunächst ermöglichen diese Körper den Zugang zu größeren Strukturen aus einer chemischen Untereinheit.^[69] Dies soll durch einen Vergleich von vier Molekülen, die die Struktur von drei Platonischen und einem Archimedischen Körper einnehmen, verdeutlicht werden: Tetraeder,^[70] Cuban,^[71] Dodecaeder^[72] und C_{60} .^[4] In jedem dieser Moleküle besetzt ein Kohlenstoffatom den Eckpunkt eines Polyeders. Innerhalb dieser Reihe stellt man jedoch eine graduelle Zunahme der Molekülgröße fest. Tatsächlich ist der Zuwachs bei C_{60} so groß, daß dieses einen Gast einschließen kann.^[4]

Zweitens stellen wir fest, daß diesen Körpern ökonomische Designprinzipien zugrundeliegen. Dies soll verdeutlicht werden, indem wir eine Kugel (Gast) betrachten, die entweder in einem Tetraeder (T_d), einem Würfel (O_h) oder einem Ikosaeder (I_h) (als Wirt) eingeschlossen ist. Vergleicht man diese Wirte, so erkennt man, daß beim Einschluß eines Gastes durch das Ikosaeder die größte Zahl von Untereinheiten beteiligt ist (siehe Tabelle 4). Aus chemischer Sicht ermöglicht das Ikosaeder es dem Wirt außerdem, bei der Komplexierung des Gastes die kleinsten chemischen Untereinheiten zu verwenden. Diese Eigenschaft könnte Fehler beim Entwurf der Untereinheiten und der Bildung der Schale ausgleichen und prinzipiell auch gewisse „Kosten“ für ein gegebenes Gerüst senken.

Daher bieten die Platonischen und die Archimedischen Körper nicht nur einen Zugang zum Wirtdesign, sondern auch einen Weg, auf dem die chemische Information maximiert

werden kann. Dadurch ist der Chemiker in der Lage, Wirt-Gast-Systeme nach Maß aufzubauen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben hier allgemeine Prinzipien für den Entwurf molekularer Wirte vorgestellt. Diese Prinzipien beruhen auf der Verwendung von konvexen Polyedern als Modellen für den Entwurf von Sphäroiden. Um die Nützlichkeit unseres Ansatzes zu demonstrieren, haben wir eine Vielzahl verschiedener organischer, anorganischer und biologischer Wirte strukturell als Gerüste klassifiziert, die anhand von Symmetriebetrachtungen miteinander verglichen werden können, wobei ein Zusammenspiel von Symmetrie, Struktur und Funktion offenbar wird.^[73] Tatsächlich erwarten wir, daß sich der Gebrauch dieser Modelle als nützlich für den Aufbau von Wirten erweisen wird, die diesen Körpern entsprechen, aber bislang noch nicht verwirklicht wurden. Auch sollten damit weitere Mitglieder jeder Familie von Körpern hergestellt werden können, wobei die Selbstorganisation eine wichtige Rolle für ihren Entwurf spielen und eine Ära der sphärischen Wirt-Gast-Chemie einläuten wird.^[8,74]

Wir danken der National Science Foundation (NSF) für finanzielle Unterstützung und dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) für ein Promotionsstipendium (L.R.M.).

Eingegangen am 14. April 1998 [A276]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1018–1033

Übersetzt von Dr. Stefan Herrmann, Bonn

- [1] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 34, 2885–2888.
- [2] M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668.
- [3] C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, New York, **1991**, S. 161–177.
- [4] *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**.
- [5] R. E. Gillard, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1933–1940.
- [6] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155–1196.
- [7] J. C. Sherman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4527–4528.
- [8] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, 389, 469–472.
- [9] A. Holden, *Shapes, Space, and Symmetry*, Columbia University Press, New York, **1971**.
- [10] D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29–36.
- [11] J.-M. Lehn in *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [12] D. Caspar, A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1962**, 27, 1–24.
- [13] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [14] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1820–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1699–1701.
- [15] J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, 385, 50–52.
- [16] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720–1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674–1676.
- [17] D. L. Thorn, R. L. Harlow, N. Herron, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2629–2638.

- [18] „Cyclophane Hosts: Endoacidic, Endobasic, and Endolipophilic Large Cavities“: F. Vögtle, C. Seel, P.-M. Windscheif in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, New York, **1996**, S. 211–265.
- [19] A. Müller, K. Hovemeier, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 857–859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 779–781.
- [20] M. I. Khan, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 784–786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 760–762.
- [21] C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431–2432.
- [22] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72.
- [23] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650.
- [24] K. Rose, L. B. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1998**, 407–407.
- [25] P. Schmitt, P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. D. Sheen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1926–1928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1840–1842.
- [26] P. Jacopozi, E. Dalcaneale, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613–615.
- [27] Y. Kurado, A. Kawashima, Y. Hayashi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4929–4933.
- [28] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. A. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2662–2669.
- [29] S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095–1098.
- [30] Y. M. Jeon, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9790–9791.
- [31] T. Arimura, S. Matsumoto, O. Teshima, T. Nagasaki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *38*, 5111–5114.
- [32] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1863–1865.
- [33] R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *Science* **1996**, *271*, 487–489.
- [34] K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 12403–12407.
- [35] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926–927.
- [36] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5022–5024.
- [37] F. P. Schmidtmann, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1115–1116.
- [38] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853.
- [39] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Mütther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621–1623.
- [40] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084–1086.
- [41] S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983–2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808–2809.
- [42] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188–3189.
- [43] P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6890–6898.
- [44] H. B. Bürgi, H. Gehrler, P. Strickler, F. K. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2558–2565.
- [45] Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Hirayama, *Chem. Lett.* **1987**, 161–164.
- [46] J. Salta, Q. Chen, Y. D. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 781–783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 757–760.
- [47] S. P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 799–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 787–789.
- [48] a) J. Chen, N. C. Seeman, *Nature* **1991**, *350*, 631–633; b) für eine neue Übersicht über Nanostrukturen und Topologien von Nucleinsäuren siehe: N. C. Seeman, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3408–3428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3220–3238.
- [49] W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 92–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 88–90.
- [50] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471.
- [51] P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094–3096.
- [52] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541–542.
- [53] M. I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1811–1813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1780–1782.
- [54] P. González-Duarte, W. Clegg, I. Casals, J. Sola, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1260–1266.
- [55] R. S. Ross, P. Pincus, F. Wudl, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6169–6172.
- [56] Y. Zhang, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1661–1669.
- [57] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Stämmler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2539–2540.
- [58] J. M. A. Smith, R. F. D. Stansfield, G. C. Ford, J. L. White, P. M. A. Harrison, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 1083–1084.
- [59] J. Trikha, E. C. Theil, N. M. Allewell, *J. Mol. Biol.* **1995**, *248*, 949–967.
- [60] H. H. Hall, *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [61] „Receptors for Molecular Guests“: A. Collett in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, New York, **1996**, S. 325–365.
- [62] P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345–2348.
- [63] J. M. Rivera, T. Martin, J. Rebek, Jr., *Science* **1998**, *279*, 1021–1023.
- [64] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.
- [65] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393–401.
- [66] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518.
- [67] G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 17–27.
- [68] K. D. Wise, K. Najafi, *Science* **1991**, *254*, 1335–1342.
- [69] D. M. P. Mingos, D. J. Wales in *Introduction to Cluster Chemistry* (Hrsg.: R. N. Grimes), Prentice Hall, New Jersey, **1990**, S. 42.
- [70] G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.
- [71] P. E. Eaton, T. W. Coleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157–3158.
- [72] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5446–5450.
- [73] E. Pennisi, *Science* **1998**, *279*, 978–979.
- [74] Seit Fertigstellung dieses Manuskripts wurde eine Reihe weiterer sphärischer und pseudosphärischer Gerüste beschrieben: a) J. N. Reek, A. P. H. J. Schenning, A. W. Bosman, E. W. Meijer, M. J. Crossley, *Chem. Commun.* **1998**, 11–12; b) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323–1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1258–1261; c) O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7111; d) L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Nature* **1998**, *393*, 671; e) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977–981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932–935; f) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315–1317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1279–1281; g) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940–1943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840–1843; h) K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1808–1810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1694–1696; i) J. L. Heinrich, P. A. Berseth, J. R. Long, *Chem. Commun.* **1998**, 1231–1232; j) S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681–1682.