

Stichwörter: Carotinoide · Fluoreszenzspektroskopie · Laser-Spektroskopie · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] H. A. Frank, R. Farhoosh, R. Gebhard, J. Lutgenburg, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 88.
- [2] H. A. Frank, R. J. Cogdell in *Carotenoids in Photosynthesis* (Hrsg.: A. Young, G. Britton), Springer, London, **1992**.
- [3] G. Marston, T. G. Truscott, R. P. Wayne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 4059.
- [4] R. Bensasson, E. J. Land, B. Maudinas, *Photochem. Photobiol.* **1976**, 23, 189.
- [5] P. Mathis, J. Kleo, *Photochem. Photobiol.* **1973**, 18, 343.
- [6] J. E. Lewis, Dissertation, Arizona State University, **1993**.
- [7] R. McDiarmid, J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4192.
- [8] H. Bettermann, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50, 1073.
- [9] B. S. Hudson, B. E. Kohler, K. Schulten in *Excited States Vol. VI* (Hrsg.: E. Lim), Academic Press, New York, **1982**, S. 86.
- [10] G. Herzberg, W. Teller, *Z. Phys. Chem. B* **1933**, 21, 410.
- [11] M. Bienioschek, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1995**.
- [12] W. Bouschen, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, **1996**.
- [13] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [14] V. L. Ermolaev, *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)* **1963**, 80, 333.
- [15] S. Saito, M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **1983**, 14, 310.
- [16] H. Bettermann, I. Dasting, W. Rauch, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1564.
- [17] H. Bettermann, M. Bienioschek, H. Ippendorf, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1042.

Supramolekulare Isomerie in Caviplexen**

Shihong Ma, Dmitry M. Rudkevich und Julius Rebek, Jr.*

Molekül-in-Molekül-Komplexe können subtile stereochemische Beziehungen zwischen Wirt und Gast aufweisen. In Komplexen, die durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, wie es bei Carceplexen und Cryptophanen der Fall ist,^[1] kann ein paßgerechtes Ineinanderliegen von Wirt und Gast die molekularen Bewegungen so weit einschränken, daß mehrere Isomere – bedingt durch verschiedene Orientierungen des Gastmoleküls im Inneren des Wirtes – unterschieden werden können (Abbildung 1).^[2] In durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Komplexen, z. B. den durch Selbst-

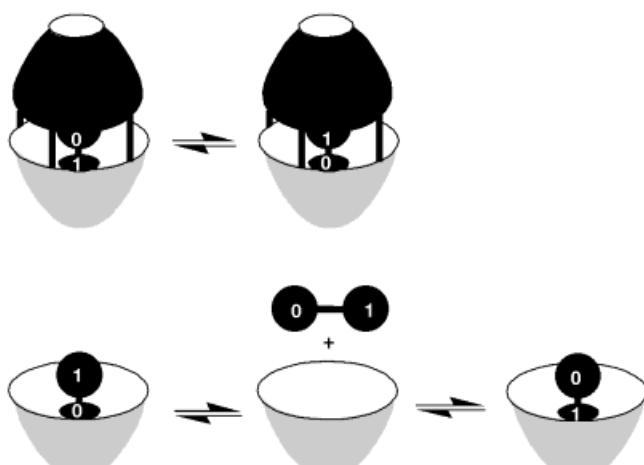


Abbildung 1. Oben: Stereoisomerie in Carceranden (Carceroisomerie). Unten: Stereoisomerie in Cavitanden. Die Zahlen 0 und 1 bezeichnen die beiden unterschiedlichen Enden des Gastmoleküls.

organisation entstandenen molekularen Kapseln,^[3] tritt eine ähnliche Art von Diastereomerie auf.^[4]

In offenen Hohlraumstrukturen, die bei Cyclodextrinen, Cyclophanen und Cavitanden vorliegen, ist diese Art von Stereoisomerie schwieriger nachzuweisen.^[5, 6] Die kinetischen Stabilitäten der Komplexe sind gering, und ein Austausch der Gastmoleküle erfolgt in der Regel in bezug auf die Zeitskala eines Spektrometers rasch. Vor kurzem beschrieben wir eine Ausnahme hiervon: Auf Resorcinaren aufgebauten Cavitanden bilden trotz ihrer offenen Enden und ihrer niedrigen Bindungsaffinität Komplexe von hoher kinetischer Stabilität (Abbildung 2).^[7] Wir berichten hier über die mit ihrer Stereoisomerie verbundenen Bindungseigenschaften.

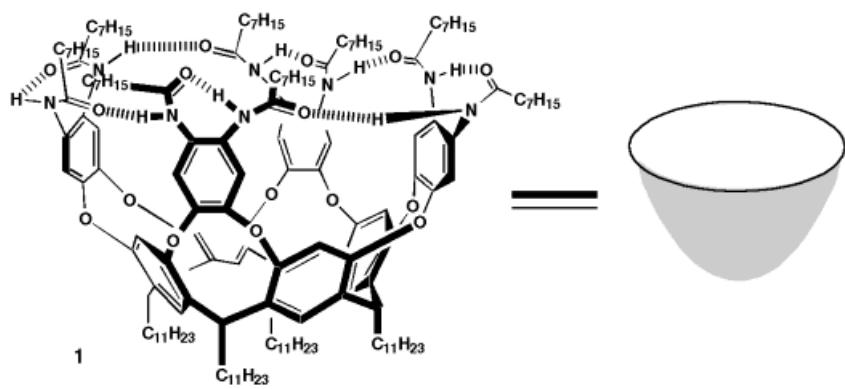


Abbildung 2. Valenzstrichdarstellung (links) und Schemazeichnung des Cavitanden **1** (rechts). Die gestrichelten Linien bezeichnen Wasserstoffbrückenbindungen.

[*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., Dr. S. Ma, Prof. Dr. D. M. Rudkevich
Skaggs Institute for Chemical Biology
and Department of Chemistry
The Scripps Research Institute, MB-26
10550 North Torrey Pines Rd., La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2876
E-mail: jrebek@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Skaggs Research Foundation und von den National Institutes of Health gefördert. Wir danken Dr. Fabio C. Tucci für experimentelle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Der Cavitand **1** weist einen tiefen Hohlraum auf, der durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufrechterhalten wird (Abbildung 2).^[7] Passende Gastmoleküle werden im Hohlraum gebunden. Beim Ein- und Austreten faltet sich die vasenförmige Struktur von **1** zu einer drachenförmigen auf. Dabei werden vier interanulare H-Brücken gelöst, und der siebengliedrige Ring wird invertiert. Ein eingeschlossenes Gastmolekül wird so für Moleküle aus der umgebenden Lösung zugänglich und kann das supramolekulare Gegenstück einer Substitutionsreaktion eingehen. Der gesamte

Vorgang läuft mit einer Aktivierungsenergie von ca. 17 kcal mol⁻¹ und einer Reaktionsgeschwindigkeit ab, die bezüglich der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam ist. Isomere Komplexe können daher direkt in Lösung nachgewiesen werden.

Alicyclische Verbindungen passen besonders gut in den Hohlraum von **1**, und so untersuchten wir einige Cyclohexyl- und 1-Adamantylderivate. Die Bindungsenergien waren im allgemeinen nicht hoch ($-\Delta G \leq 3$ kcal mol⁻¹ in [D₁₀]*p*-Xylol bei 295 K), und die Gastmoleküle waren im Überschuß erforderlich, damit bei den für NMR-spektroskopische Messungen üblichen Konzentrationen alle verfügbaren Hohlräume beladen wurden. Moleküle, die sowohl 1-Adamantyl- als auch Cyclohexylfragmente^[8] enthielten, wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Bei den komplexierten Adamantanderivaten findet man vier Gruppen von scharfen, charakteristischen Signalen zwischen $\delta = 0.5$ und $\delta = -3$. Die komplexierten Cyclohexanderivate ergeben mindestens fünf breite Signale bei höherem Feld als $\delta = 0$. Bei eingeschlossenen Lactamen sind bereits ähnliche Signalverbreiterungen nachgewiesen worden,^[7] und diese könnten auf die chirale Umgebung zurückzuführen sein, die das Gastmolekül wegen der geringeren Beweglichkeit erfährt. Die Verbindung **1**·*cyclo-C₆H₁₁NH₂...*HOC₆F₅ ist ein bislang beispielloser Komplex innerhalb eines Caviplexes.^[9, 10] Er bildet sich glatt beim Zugeben von Pentafluorphenol zu einer Lösung aus **1** und Cyclohexylamin in [D₁₀]*p*-Xylol und ist stabiler als **1**·*cyclo-C₆H₁₁NH₂*. Höchstwahrscheinlich ist die höhere Affinität auf die höhere Acidität der NH-Protonen der Gastmoleküle zurückzuführen, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Kreis aus Amidbindungen des Wirtes bilden. Ein Einschluß linearer Aliphaten oder aromatischer Ringe durch **1** wurde nicht nachgewiesen (Tabelle 1, Nr. 1 und 6).

Die Bis-Adamantylderivate ergaben zwei diastereomere Komplexe (Abbildung 3; siehe auch Tabelle 1, Nr. 17 und 18). Wie auch bei den Cerceplexen^[2] unterscheiden sich diese Komplexe in der Orientierung der Gastmoleküle im Inneren des Hohlraums. Sie sind zu groß, um sich frei darin bewegen zu können, aber die Symmetrie der Vase bleibt erhalten, was darauf hinweist, daß diese Gäste rasch um die Längsachse dieser Aggregate rotieren. Gemischte Adamantyl-Cyclohexyl-Amide (Tabelle 1, Nr. 20–24) führten jedoch zu Caviplexen, deren ¹H-NMR-Spektren im allgemeinen Signale entweder von Adamantyl- oder Cyclohexylfragmenten in der Hochfeldregion enthielten (siehe z.B. Abbildung 4b, c). Davon ausgenommen ist Ad-C(O)-NH-*cyclo-C₆H₁₁* (Tabelle 1, Nr. 20), mit dem eine Mischung aus zwei Caviplexen erhalten wurde (Abbil-

Tabelle 1. Einschluß von Gastmolekülen durch den Cavitanden **1**^[a, b]

Nr.	Verbindung	eingeschlossener Molekülteil
1	CH ₃ (CH ₂) ₅ -NH-C(O)-(CH ₂) ₆ CH ₃	— ^[c]
2	Ad-NH ₂	Ad
3	Ad-C(O)-Cl	Ad
4	Ad-CH ₂ C(O)-OC ₆ F ₅	Ad
5	Ad-NH-C(O)-(CH ₂) ₆ CH ₃	Ad
6	Ad-NH-C(O)-C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CH ₃	Ad
7	Ad-CH ₂ C(O)-NH-CH(CH ₃) ₂	Ad
8	Ad-CH ₂ C(O)-NH-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Ad
9	Ad-CH ₂ C(O)-NH-(CH ₂) ₃ CH ₃	Ad
10	Ad-CH ₂ C(O)-NH-CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Ad
11	Ad-C(O)-NH-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Ad
12	Ad-C(O)-NH-CH(CH ₃) ₂	Ad
13	<i>cyclo-C₆H₁₁NH₂</i>	Cycl
14	<i>cyclo-C₆H₁₁NH₂...</i> HOC ₆ F ₅	Cycl
15	<i>cyclo-C₆H₁₁-NH-C(O)-(CH₂)₆CH₃</i>	Cycl
16	<i>cyclo-C₆H₁₁-C(O)-NH-(CH₂)₅CH₃</i>	Cycl
17	Ad-C(O)-NH-Ad	Ad + Ad' (1:1) ^[d]
18	Ad-CH ₂ C(O)-NH-Ad	Ad + Ad' (1:6) ^[d]
19	<i>cyclo-C₆H₁₁-C(O)-NH-cyclo-C₆H₁₁</i>	Cycl + Cycl' (0:1) ^[d, e]
20	Ad-C(O)-NH- <i>cyclo-C₆H₁₁</i>	Ad + Cycl (2:3) ^[d]
21	Ad-NH-C(O)- <i>cyclo-C₆H₁₁</i>	Ad
22	Ad-CH ₂ C(O)-NH- <i>cyclo-C₆H₁₁</i>	Cycl
23	Ad-C(O)-NCH ₃ - <i>cyclo-C₆H₁₁</i>	Ad
24	Ad-CH ₂ C(O)-NH-CH(CH ₃) <i>cyclo-C₆H₁₁</i>	Ad

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (600 MHz, 295 K) in [D₁₀]*p*-Xylol. [b] Daten von zwei oder mehr unabhängigen Experimenten. [c] Es konnte kein kinetisch stabiler Komplex nachgewiesen werden. [d] Durch Integration bestimmt (Fehler $\pm 10\%$); die Zuordnung beruht auf einem Vergleich mit strukturverwandten Modellverbindungen. [e] Die Signalverbreiterung macht diese Zuordnung mehrdeutig.

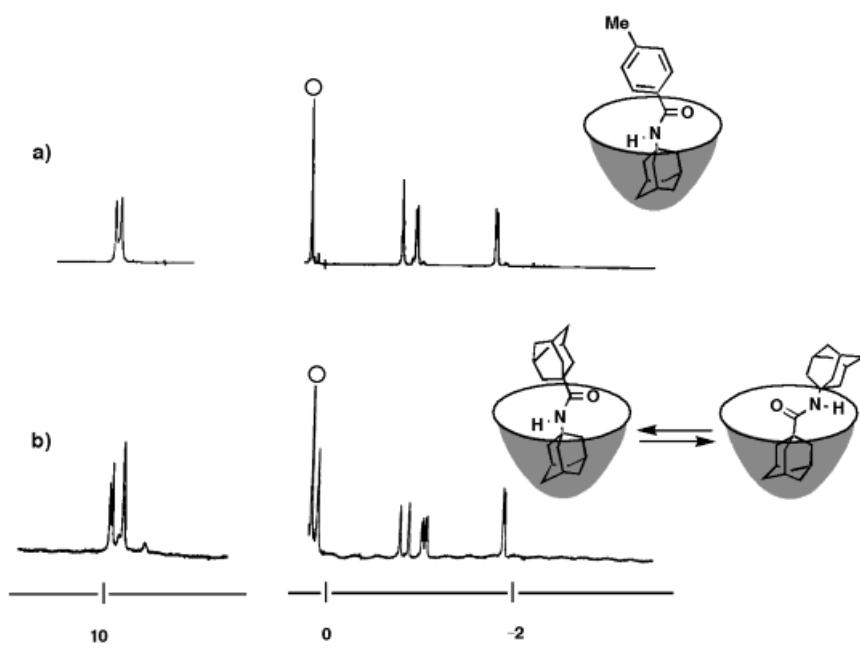


Abbildung 3. Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren in [D₁₂]Mesitylen (600 MHz, 295 K). Die NH-Amidsignale des Cavitanden **1** sind bei niedrigem, die des Gastmoleküls bei hohem Feld gezeigt. Das Singulett des internen Standards ist mit „O“ markiert. a) Gebundenes Ad-NH-C(O)-C₆H₄-*p*-CH₃; b) gebundenes Ad-C(O)-NH-Ad; zwei diastereomere Komplexe liegen ungefähr im Verhältnis 1:1 vor.

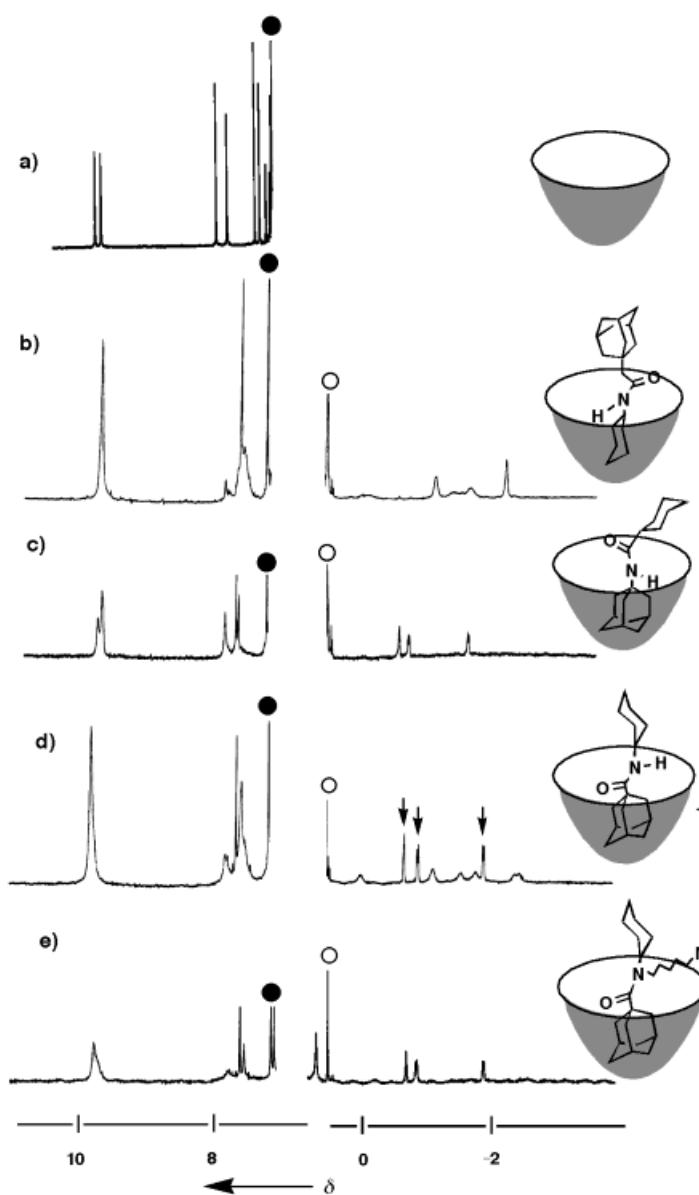


Abbildung 4. Tieffeld- und Hochfeldregionen der ^1H -NMR-Spektren in $[\text{D}_{10}]p\text{-Xylol}$ (600 MHz, 295 K). a) Leerer Cavitand; b) gebundenes $\text{Ad}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; c) $\text{Ad}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; d) gebundenes $\text{Ad}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$. Zwei Diastereomere sind gezeigt; die Ad -Endgruppe wird durch Pfeile angezeigt; e) gebundenes $\text{Ad}-\text{C}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$. Das Lösungsmittelsignal und das Singulett des internen Standard werden durch „●“ bzw. durch „○“ bezeichnet.

dung 4d). Die zugehörigen NMR-Daten (Tabelle 1, Nr. 20–22) belegen, daß der Hohlraum $\text{Ad}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})$ - und $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})$ -Gruppen viel selektiver aufnimmt als $\text{Ad}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$ -, $\text{Ad}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{NH}$ - oder $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}$ -Gruppen. Diese Abfolge legte nahe, daß die Ursache der Selektivität in den Amidverknüpfungen der Gastmoleküle zu suchen war, und Kraftfeldrechnungen^[11] erhärteten die Vermutung, daß ein NH-Proton eines Gastmoleküls und/oder eine Carbonylgruppe an der H-Brücke zu einer der kreisförmig angeordneten Amidgruppen des Wirts beteiligt ist (Abbildung 5). Die zwei scharfen $\text{C}(\text{O})-\text{NH}$ -Singulette von 1 sind nach der Komplexierung signifikant verändert und verbreitert (Abbildung 4). Im Experiment führte das Ersetzen der NH-Protonen durch CH_3 (wie in $\text{Ad}-\text{C}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, Abbildung 4d, e; Tabelle 1, Nr. 20 und 23) aus-

schließlich zur Einkapselung des Adamantyl-Endes. Durch Methylieren kann man also von einer Orientierung zur anderen umschalten.

Mehrere Einflüsse können zur Positionierung eines Gastmoleküls im Inneren seines Wirtes genutzt werden: Protonen- und Elektronentransfer, Licht sowie die Lösungsmittelpolarität erwiesen sich dafür als nützlich.^[12] Diese Systeme verarbeiten Information durch molekulare Erkennung. Unsere gegenwärtigen Bemühungen zielen auf eine Erhöhung des Informationsgehalts bei der Caviplexbildung für Anwendungen bei der Katalyse oder der Stofftrennung.

Ein eingegangen am 3. März 1999 [Z13101]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2600–2602

Stichwörter: Cavitanden • Einschlußverbindungen • Stereochemie • Wasserstoffbrücken

- [1] a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 131–216; b) A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 931–967; c) A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach, J. Cancéll, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 103–129.
- [2] Frühe Beispiele von Orientierungsisomerie in Speleanden: J. Cancéll, A. Collet, J. Gabard, F. Kotzyba-Hibert, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1894–1897; in Carceplexen: a) P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345–2348; b) J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1207–1213; c) A. M. A. van Wageningen, P. Timmerman, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 639–654; siehe auch: J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2194–2204.
- [3] a) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; b) J. de Mendoza, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1373–1377.
- [4] a) R. G. Chapman, G. Olovsson, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6252–6260; b) T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Nature* **1998**, *394*, 764–766.
- [5] Kinetisch stabile Komplexe mit Cyclodextrinen: a) H. Yonemura, M. Kasahara, H. Saito, H. Nakamura, T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5765–5770; b) U. Berg, M. Gustavsson, N. Åström, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2114–2115, zit. Lit.; Übersicht: H.-J. Schneider, F. Hacket, V. Rüdiger, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1755–1785; Cyclophan-Diastereomerie: T. H. Webb, H. Suh, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8554–8555.
- [6] Übersichten über Cavitanden: Lit. [1a], S. 85–130. Siehe auch: P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663–2704.

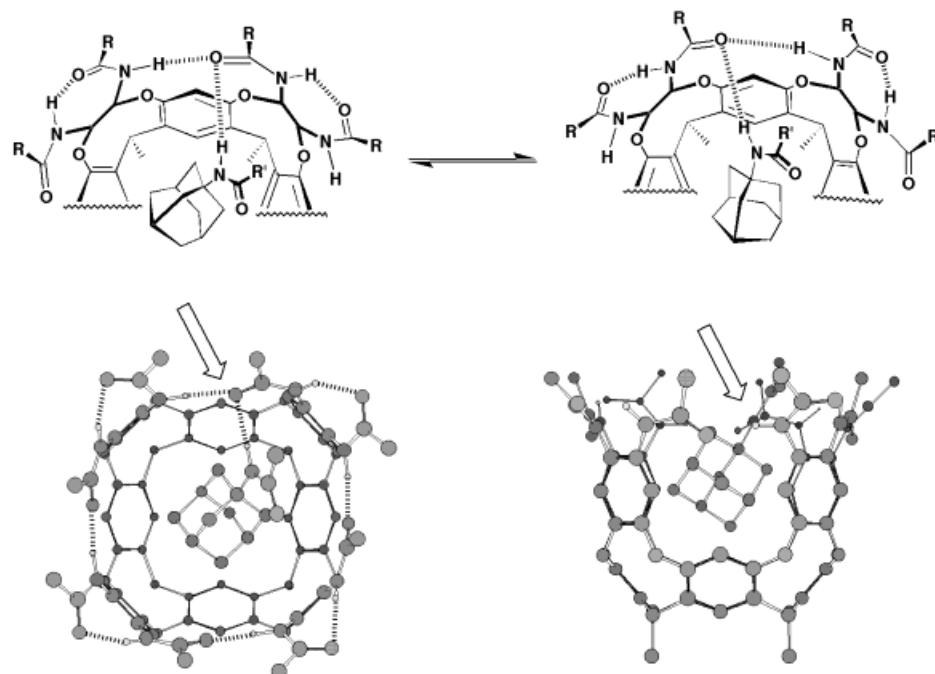


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in den Caviplexen (oben) sowie zwei Ansichten der energieminierten^[11] Struktur des Caviplexes aus **1** und eingeschlossenem Ad-NH-C(O)-CH₃ (unten). Längere Alkylketten und die CH-Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Gastmolekül und **1** ist durch Pfeile bezeichnet.

- [7] D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9911–9912; D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12216–12225. Ein weiteres Beispiel für die Resorcinaren-Wirt-Gast-Chemie wurde von Aoyama et al. beschrieben: a) Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1349–1354; b) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kikuchi, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2648–2654.
- [8] Alle hergestellten Verbindungen wurden vollständig durch FT-IR, hochauflösende ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie hochauflösende FAB-Massenspektrometrie charakterisiert. Die reinen Amide wurden nach Umkristallisieren als farblose Feststoffe in 75–90% Ausbeute nach Standardvorschriften der Peptidchemie erhalten. Die Komplexierungsexperimente wurden mit einem DRX-600-Spektrometer (Bruker, 600 MHz) in [D₁₀]-p-Xylol und [D₁₂]-Mesitylen bei 295 K durchgeführt.
- [9] Über Komplexe in Komplexen siehe: T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1206–1209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1136–1139.
- [10] Der Komplex **1**·Et₃N···HOC₆F₅ konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Phenol-Amin-Komplexe sind beschrieben worden: T. Mizutani, H. Takagi, Y. Ueno, T. Horiguchi, K. Yamamura, H. Ogoshi, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 737–742.
- [11] Molecular-Modeling-Rechnungen wurden mit dem Amber*-Kraftfeld unter Verwendung des Programms MacroModel 5.5 durchgeführt: F. Mohamadi, N. G. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467.
- [12] Wichtige Arbeiten über chemisches Schalten sind: a) S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 425–430; b) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137; c) D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454–456; d) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 752–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 728–732; e) A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092–11093; d) C. Gong, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2426–2428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2331–2333; f) D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Commun.* **1997**, 857–858; g) A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. Camillo Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699–706; Übersicht: B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310.

Hierarchische Ordnung bei flüssigkristallinen Polykapseln**

Ronald K. Castellano, Colin Nuckolls,
S. Holger Eichhorn, Malcolm R. Wood,
Andrew J. Lovinger und Julius Rebek, Jr.*

Calixarene, die an ihrem oberen, weiteren Rand Harnstoffgruppen tragen, dimerisieren über Wasserstoffbrücken und bilden so Kapseln.^[1] Wenn zwei solche Calixarenmoleküle wie in **1** an ihren unteren Rändern kovalent miteinander verknüpft werden, so weisen die Erkennungselemente in unter-

[*] Prof. J. Rebek, Jr., R. K. Castellano, Dr. C. Nuckolls, Dr. M. R. Wood
The Skaggs Institute for Chemical Biology
and Department of Chemistry

The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road MB-26, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2876
E-mail: jrebek@scripps.edu

Dr. S. H. Eichhorn
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139 (USA)
Dr. A. J. Lovinger
Bell Laboratories, Lucent Technologies
Murray Hill, NJ 07974 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Skaggs Research Foundation und den National Institutes of Health gefördert. R.K.C. dankt der American Chemical Society Division of Organic Chemistry sowie Schering-Plough für ein Graduiertenstipendium (1998–1999) und C.N. den National Institutes of Health für ein Postdoktorandenstipendium (1999–2001). Die Autoren danken Professor M. Reza Ghadiri (The Scripps Research Institute) für die Möglichkeit, sein Lichtmikroskop zu benutzen, sowie für hilfreiche Diskussionen, Dr. Theresa Fassel für ihre Hilfe bei den Gefrierbruchexperimenten, Fraser Hof für die Unterstützung bei der Erstellung der Molekülgraphik und Professor Timothy M. Swager (Massachusetts Institute of Technology) für die Möglichkeit, seine Ausrüstung zu benutzen, und für seine Hilfe bei der Interpretation der Daten.