

## 1 Einleitung

Die Supramolekulare Chemie ist die Chemie der intermolekularen Bindung. Sie beschäftigt sich mit Strukturen und Funktionen von Einheiten, die durch Assoziation zweier oder mehrerer gleicher oder unterschiedlicher Spezies (Moleküle, Ionen) entstehen und durch zwischenmolekulare, nichtkovalente Bindungen zusammengehalten werden. Molekulare Erkennung in Supramolekülen beruht auf dem Prinzip der molekularen Komplementarität.<sup>[1]</sup> Sie ist auch die Basis hochspezifischer Prozesse in der Biologie, z.B. der Substratbindung durch Enzyme oder Rezeptoren, der Bildung von Proteinkomplexen, von Intercalationskomplexen der Nucleinsäuren, der Entschlüsselung des genetischen Codes, von Neurotransmitterprozessen sowie der zellulären Erkennung (Immunologie). Das Design künstlicher Rezeptormoleküle erfordert die exakte Kenntnis von energetischen und stereochemischen Besonderheiten dieser nichtkovalenten, intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Kräfte, van-der-Waals Wechselwirkungen etc.). Ein Blick auf den Aufbau zeigt, daß die Moleküle in den Supramolekülen den Atomen in Molekülen gleichgesetzt werden können. Ebenso entsprechen die zwischenmolekularen Kräfte den kovalenten Bindungen in Molekülen.<sup>[2]</sup> Das Supramolekül, das durch seine thermodynamische und kinetische Stabilität charakterisiert ist, ergibt sich aus der Bindung eines Substrates an einen Rezeptor, wobei die kleinere der beiden Komponenten gewöhnlich als Substratmolekül bezeichnet wird. Die im Bindungsprozeß freigesetzte oder dafür aufgewendete Energie und die dabei ausgetauschten Informationen sind charakteristisch für jedes Rezeptor-/Substratpaar und bestimmen die Selektivität. Die molekulare Erkennung ist ein Ablesen und Speichern von Information. Sie kann sowohl in der Struktur des Rezeptors als auch in der des Substrates, d.h. in der Anzahl, Art und geometrischen Anordnung der Bindungsstellen gespeichert sein. Die Kristallstrukturen organischer Verbindungen sowie die von

Kokristallen sind die "perfekten Supramoleküle"<sup>[3,4]</sup>, ihre Einkristall-Strukturdaten liefern umfangreiche Informationen über die Wechselwirkungen zwischen den räumlich fixierten Molekülen.

Dabei haben Supramoleküle ebenso gut definierte Eigenschaften wie die Einzelkomponenten (Moleküle, Ionen) aus denen sie gebildet werden. Die Vorstellung, daß die Molekülstruktur einer organischen Verbindung die Gesamtheit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften beinhaltet, muß verworfen werden.<sup>[5,6]</sup> Supramoleküle können emergente Eigenschaften besitzen, die nicht allein durch die Addition der Eigenschaften der sie aufbauenden Moleküle beschrieben werden können. So ist Kristall-Engineering dieser Verbindungen eine zusätzliche Form der organischen Synthese, mit der es möglich ist, Festkörper mit neuen Materialeigenschaften zu entwickeln.

### 1.1 Nichtkovalente Wechselwirkungen

Die für den Aufbau supramolekularer Strukturen wichtigste Bindungsart ist die X-H...Y-Wasserstoffbrückenbindung ( $X_{\text{Donor}}/Y_{\text{Akzeptor}} = \text{O, N, C}$ ).<sup>[6]</sup> Sie ist hauptsächlich elektrostatischer Natur, wobei typische Energien für O-H...O- und N-H...O-Brücken zwischen 20 und 40 kJ·mol<sup>-1</sup> liegen.<sup>[7]</sup> Die entscheidenden geometrischen Parameter einer X-H...Y-Wasserstoffbrückenbindung sind der X·Y-, der H...Y-Abstand und der X-H...Y-Winkel. Typische Werte für den H...Y-Abstand in N-H...O-Brücken liegen zwischen 180 und 200 pm sowie zwischen 160 und 180 pm in O-H...O-Brücken. Die Winkel nehmen meist Werte von 150 bis 160° an.<sup>[8]</sup>

Die Stärke und Wirksamkeit einer C-H...Y-Brücke ( $Y_{\text{Akzeptor}} = \text{N, O}$ ) hängt von der C-H-Acidität<sup>[9]</sup> und der Basizität der Heteroatome ab.<sup>[10]</sup> Ihre

Bindungsenergien liegen im Bereich von 8 bis 17 kJ·mol<sup>-1</sup>.<sup>[11]</sup> Die meisten H...Y-Kontakte zeigen eine Abstandsverteilung von etwa 220 bis 270 pm. Die Bedingung, daß in einer H-Brücke der H...Y-Abstand kleiner als die Summe der van-der-Waals-Kontakte sein muß, ist nicht korrekt. Mit zunehmendem Donor-Akzeptor-Abstand nimmt der Energiegewinn der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwar rasch ab, aber die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen sind noch vorhanden. Selbst die schwachen C<sub>sp3</sub>-H...O-Wechselwirkungen von Alkylgruppen sind bis zu einem Abstand von 300 pm nicht isotrop.<sup>[12]</sup> In der vorliegenden Arbeit werden C-H...O/N-Abstände bis 300 pm ausgewertet.

Die lineare Anordnung wird aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung bevorzugt. C-H...Y-Kontakte (Y = N, O), deren Winkel als geometrische Bedingung, kleiner 90° sind, werden ignoriert. Die Winkelverteilung der C-H...O-Brücken für verschiedene Typen von C-H-Gruppen zeigt, daß die Richtungsabhängigkeit mit abnehmender Polarität der C-H-Gruppe geringer wird.<sup>[12]</sup>

Die C-H... $\pi$ -Wechselwirkung ist die schwächste in der Reihe der H-Brücken. Als wechselwirkende Arenpaare werden die bezeichnet, deren Ringmittelpunkte weniger als 700 pm voneinander entfernt sind.<sup>[13]</sup> Besonders häufig wird die sogenannte "Fischgräten-Stapelung" gefunden, bei der ein positiv polarisiertes H-Atom des einen aromatischen Kerns auf die  $\pi$ -Elektronenwolke des anderen zeigt (Abb. 1.1.a). Ein Spezialfall dieser Kante-auf-Fläche-Anordnung (*edge-to-face*) ist die sogenannte T-Stapelung, bei der der Interplanarwinkel annähernd 90° beträgt und sich der Schwerpunkt des einen Rings auf der Symmetrieachse des anderen befindet (Abb. 1.1.b). Rechnungen sagen für diese Anordnung das globale Minimum der Energiehyperfläche voraus. Für die versetzte Fläche-auf-Fläche-Stapelung (*offset face-to-face*), in der jeweils ein oder zwei aromatische Protonen beider Systeme über der Elektronenwolke der Partners liegen (Abb. 1.1.c),

wird ein lokales Minimum berechnet. Die exakte Fläche-auf-Fläche-Stapelung (*face-to-face*) ist hingegen, wegen der starken Abstoßung der  $\pi$ -Elektronenwolken, ungünstig (Abb. 1.1.d).

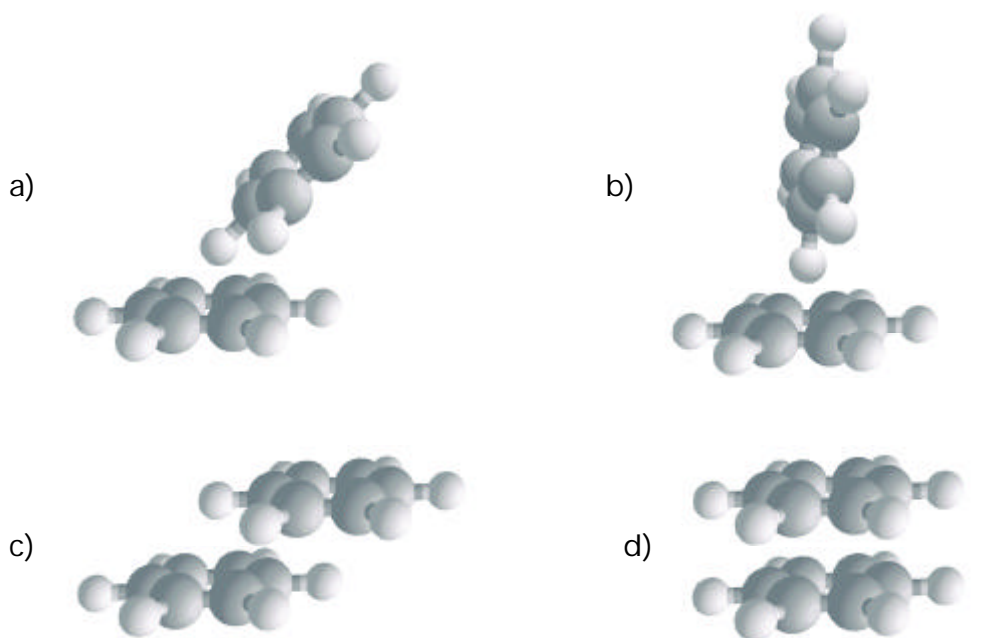


Abb. 1.1: a) Kante-auf-Fläche-Stapelung (*edge-to-face stacking*); b) T-Stapelung (*T-stacking*); c) versetzte Fläche-auf-Fläche-Stapelung (*offset face-to-face stacking*); d) Fläche-auf-Fläche-Stapelung (*face-to-face stacking*).

Außer den C-H... $\pi$ -Abständen zu den Zentren der aromatischen Systeme werden zunehmend auch die C<sub>sp2</sub>-H...C=C-Abstände zum Mittelpunkt der Doppelbindung und C<sub>sp2</sub>-H...C<sub>sp2</sub>-Abstände angegeben.<sup>[14]</sup> Die Bindungsenergien von C-H... $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen unsubstituierten, aromatischen Verbindungen liegen unter 4 kJ·mol<sup>-1</sup>.<sup>[15]</sup> In der vorliegenden Arbeit werden nur C-H... $\pi$ -Wechselwirkungen angegeben, deren H... $\pi$ -Abstände unter 310 pm liegen.