

## Experimentelles

$C_{70}$ -Anreicherung des Fullerengemisches: Der Lichtbogenofen [17] (Abb. 1) wird mit Graphitelektroden [22] bestückt, mehrfach evakuiert (2 Pa) und mit Helium (Reinheitsgrad 4.6) geflutet. Abschließend wird ein Innendruck von ca.  $8 \times 10^3$  Pa Helium eingestellt. Man zündet den Lichtbogenofen bei geringerer Stromstärke und führt die Elektroden zusammen. Nun wird die Stromstärke auf 400 A bei 58 V (maximal 18 kW Leistung) erhöht. Während des Verdampfungsvorganges steigt der Innendruck bis auf  $2 \times 10^4$  Pa an. Nach Schmelzversuchen mit W-Elektroden werden bei 400 A und 58 V Temperaturen von über 3000 K sicherlich erreicht; unsere Schätzungen liegen bei 5000 K an der Elektrode, bis 15000 K im Plasma. Dabei werden 7–10 g Graphit pro Stunde verdampft. Anschließend wird der gebildete Ruß gesammelt und 24 h lang mit Toluol extrahiert. Ohne weitere Extraktion (wie z.B. nach Lit. [6,8]) erhält man das Fullerengemisch nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in einer Ausbeute von 7–10%.

Verfahren A: Chromatographie mit Hexan an Kieselgel [23]. Glassäule ( $70 \times 6$  cm) gefüllt nach Lit. [20] mit Kieselgel LiChroprep Si60 15–25 µm der Fa. Merck. Eluens Hexan, Fließgeschwindigkeit  $100 \text{ mL min}^{-1}$  bei  $1.6 \times 10^6$  Pa. Das Fullerengemisch extrahiert man zunächst ca. 45 min mit 200 mL Hexan im Heißdampfextraktor, um anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Dieser Extrakt wird verworfen. Danach extrahiert man auf die gleiche Weise ca. 4–6 Stunden lang mit weiteren 400 mL Hexan. Dieser Extrakt wird in Portionen von je 50 mL im Abstand von 5–10 min auf die Säule injiziert. Anschließend werden die reinen Fullerene mit Hexan eluiert.

Verfahren B: Chromatographie mit Toluol/Acetonitril an C18-Reversed-Phase-Kieselgel [23]. Glassäule ( $70 \times 6$  cm) gefüllt mit C18-Reversed-Phase-Kieselgel Europrep 60–30 C18 20–45 µm der Fa. Knauer. In Abänderung von Lit. [20] erfolgt die Füllung mit Methanol/Wasser im Verhältnis von 95:5;  $N = 5000$ ,  $SI \leq 1.25$ . Eluens Toluol/Acetonitril (75:25), Fließgeschwindigkeit:  $72 \text{ mL min}^{-1}$  bei  $1.8 \times 10^6$  Pa. Das Fullerengemisch wird mit Reversed-Phase-Kieselgel im Verhältnis 1:12 locker vermischt und in eine Glassäule ( $25 \times 4$  cm) gegeben, die im Nebenschluß geschaltet, mit Lösungsmittel gefüllt ist und ständig unter Druck steht. Durch Umleiten des Lösungsmittelflusses durch diese Vorsäule wird der Extrakt während ca. 45 s auf die oben beschriebene Säule injiziert. Anschließend werden die reinen Fullerene mit Toluol/Acetonitril (75:25) eluiert [24].

Eingegangen am 30. Juli 1992 [Z 5492]

- [1] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Dunclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makijia, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature* **1991**, *350*, 320; A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *ibid.* **1991**, *350*, 600.
- [2] H. G. von Schnerring, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 574.
- [3] H. G. von Schnerring, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1988**, *31*, 41; G. Mair, Dissertation, Universität Stuttgart, 1984; G. Mair, R. Nesper, H. G. von Schnerring in Jahresbericht des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart, 1984.
- [4] Übersicht siehe z.B.: *Fullerenes: synthesis, properties, and chemistry of large carbon clusters* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck), American Chemical Society, Washington, DC, 1992. Eine Folge von Artikeln in *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98–175.
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [6] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1991**, *347*, 354.
- [7] D. H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, K. R. Lykke, J. E. Hurst, M. J. Pellin, J. C. Hemminger, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7499.
- [8] M. Jansen, G. Peters, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 223.
- [9] 8%: R. Taylor, J. P. Hare, A. Abdul-Sada, H. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423; 10%: R. E. Haufner, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, R. E. Ciufolini, R. N. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634; 14%: H. Ajii, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Shriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *ibid.* **1990**, *94*, 8630; 25–35%: F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. M. Alvarez, S. J. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Kuch, *Science* **1991**, *252*, 548.
- [10] K. Chatterjee, D. H. Parker, P. Wurz, K. R. Lykke, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3253; K. C. Khemani, M. Prato, F. Wudl, *ibid.* **1992**, *57*, 3254.
- [11] A. M. Vasallo, A. J. Palmisano, L. S. K. Pang, M. A. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 60.
- [12] M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1924.

- [13] K. Jinno, K. Yamamoto, T. Ueda, H. Nagashima, K. Itoh, J. C. Fetzer, W. R. Biggs, *J. Chromatogr.* **1992**, *594*, 105.
- [14] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050.
- [15] Die Trennung von 400 mg Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säulenmaterial erfolgt in 4–6 Stunden; F. Diederich, ETH Zürich, persönliche Mitteilung (17. September 1992).
- [16] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 644.
- [17] Lichtbogenofen mit Lichtbogenschmelzgenerator LSG 400 der Fa. E. Bübler, Tübingen. Modifiziert durch Änderung der Bodenplatte mit Halterung für die Kathoden, Verbesserung der Kühlung durch Deckelkühlung sowie Einbau eines modifizierten Hitzeschildes. Ofendurchmesser 250 mm, Volumen 18 L.
- [18] Laserwellenlänge zur Verdampfung war 520 nm mit  $5 \text{ mJ Puls}^{-1}$  auf einer Fläche von ca.  $1 \text{ mm}^2$ . Laserwellenlänge zur Ionisierung war 193 nm mit  $100 \text{ mJ Puls}^{-1}$  auf einer Fläche von ca.  $1 \text{ mm}^2$ . Analysator: Channel Plates der Fa. Hamamatsu, Japan.
- [19] R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98; T. Wakabayashi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 465; T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki, *ibid.* **1992**, *191*, 336; R. Kerner, K. A. Penson, K. H. Bennemann, *Europ. Phys. Lett.* **1992**, *19*, 363.
- [20] G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*, Universität Stuttgart, 1978; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1137.
- [21] Toluol/Acetonitril wurde bisher im Verhältnis 1:1 für HPLC-Trennungen verwendet: F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, *254*, 1768.
- [22] Spektralkohlen der Fa. Ringsdorfwerke GmbH, Bonn-Bad Godesberg, 6,15 × 305 mm.
- [23] Glassäulen nach Lit. [20] gefertigt. Einfach-Dosierpumpe FC1 mit Pumpenkopf K110 und 0,2-l-Pulsationsdämpfer der Fa. LEWA, Leonberg. 50 mL-Proben-Injektionsschleife und UV-Detektor 87.00 (Detektorwellenlänge 300 nm) der Fa. Knauer, Berlin.
- [24] Anmerkung bei der Korrektur (9. November 1992): Von W. A. Scrivens, P. V. Bedworth, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7917 wurde über die Trennung von Gramm-Mengen  $C_{60}$  durch Blitzchromatographie an Aktivkohle (Norite A)/Kieselgel-Gemischen mit Toluol berichtet.

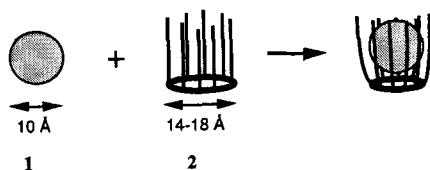
## $C_{60}$ und $C_{70}$ im Körbchen? – Untersuchungen an Mono- und Multischichten aus Azakronenverbindungen und Fullererenen

Von François Diederich, Jochem Effing, Ulrich Jonas, Ludovic Jullien, Thomas Plesnivy, Helmut Ringsdorf\*, Carlo Thilgen und David Weinstein

Schon in mehreren Publikationen sind das Spreitungsverhalten von Fullererenen an der Luft/Wasser-Grenzfläche und die Herstellung von Langmuir-Blodgett(LB)-Filmen auf festen Trägern beschrieben worden<sup>[1–4]</sup>. Die Ergebnisse sind teilweise widersprüchlich. Das Verhalten der reinen Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$  an der Luft/Wasser-Grenzfläche deutet eher auf einen kollabierten Film als auf eine homogene Monoschicht hin. Selbst Mischfilme aus  $C_{60}$  und Fettsäuren oder langketigen Alkoholen im äquimolaren Verhältnis<sup>[2–4]</sup> zeigen nicht die erwarteten Flächen, sondern lassen ebenfalls auf  $C_{60}$ -Aggregate schließen. Diese Befunde konn-

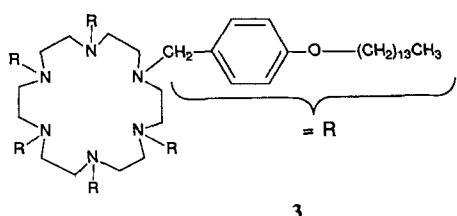
[\*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. J. Effing, U. Jonas, Dr. L. Jullien, Dipl.-Chem. T. Plesnivy  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz  
Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich (Schweiz)  
D. Weinstein  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024-1596 (USA)

ten wir bestätigen<sup>[5]</sup>. Hier berichten wir über Mono- und Multischichten von 1:1-Mischungen der C<sub>60</sub>- und C<sub>70</sub>-Fullerenen **1** mit amphiphilen Molekülen **2**, die einen lipophilen Hohlraum – das „Körbchen“ – bilden (Schema 1).

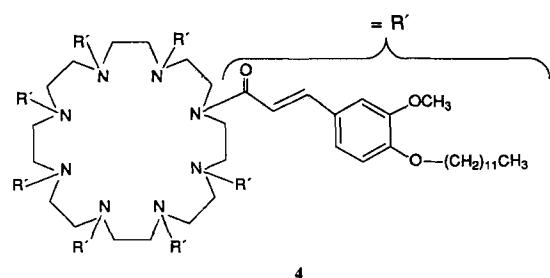


Schema 1.

Als Mischungspartner wurden sowohl alkylierte und acylierte Azakronenverbindungen als auch hydrophobierte Cyclodextrine<sup>[6, 7]</sup> und Calixarene<sup>[7]</sup> verwendet. In dieser Arbeit werden jedoch nur die Ergebnisse mit der alkylierten Hexaazakronenverbindung **3** und der acylierten Octaazakronenverbindung **4** beschrieben.



**3**



**4**

Abbildung 1 zeigt das Druck/Flächen-Verhalten der reinen Hexaazakrone **3** und das der Mischungen von **3** mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>. Die Oberflächenbelegungsdichte, d. h. die Zahl der gespreiteten Moleküle **3** pro Oberfläche, war in allen Experimenten gleich<sup>[8]</sup>. Alle Kurven sind reproduzierbar und wiederholte Kompressions-Expansions-Cyclen (Hysteresekurven) ergaben die gleichen Diagramme.

Die Tatsache, daß für alle drei Systeme ähnliche Kollapsflächen gefunden wurden, ist ein erster Hinweis darauf, daß sich die Fullerene – zumindest teilweise – in den Kronenhöhlräumen befinden. Dies wird durch den Vergleich der Breite des „Übergangsbereichs“ der verschiedenen Mischungsverhältnisse (C<sub>60</sub>/3) gestützt. Je weniger C<sub>60</sub> von den Kronen inkorporiert wird, desto geringer ist die Breite des Plateaus. Weitere Hinweise, die auf eine solche Komplexbildung deuten, sind kleine Verschiebungen in den UV/VIS-Spektren der Multischichten (siehe unten).

Die Einlagerung der Fullerene in die Monoschichten der Azakronenverbindungen führt zu einer Stabilisierung der Filme, was aus Abbildung 2 für die Octaazakrone **4** mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> ersichtlich ist. Obwohl **4** einen größeren Durchmesser als **3** hat, nimmt die Kollapsfläche bei Anwesenheit der Fullerene etwas zu (Mittelwert aus drei Experimenten), was bei **3** nicht der Fall ist. Die Kollapsfläche, der Kollapsdruck

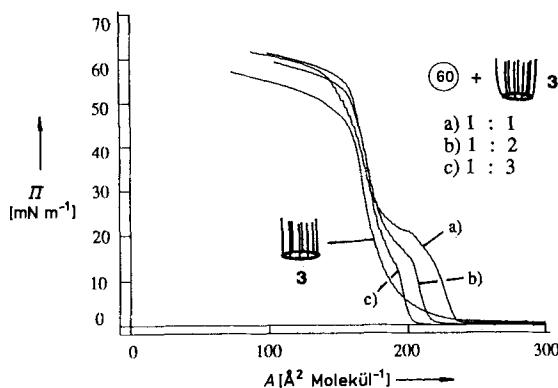
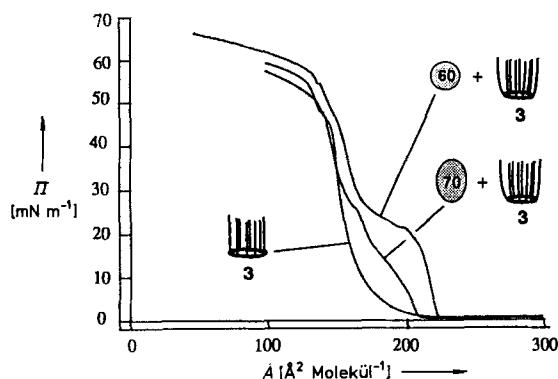


Abb. 1. Oben: Druck/Flächen-Diagramme ( $\Pi/A$ -Isothermen) der reinen Hexaazakrone **3** und der 1:1-Mischungen von **3** mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> [8]. Unten:  $\Pi/A$ -Isothermen der reinen Hexaazakrone **3** und der 1:1-, 2:1- und 3:1-Mischungen von **3** mit C<sub>60</sub>.

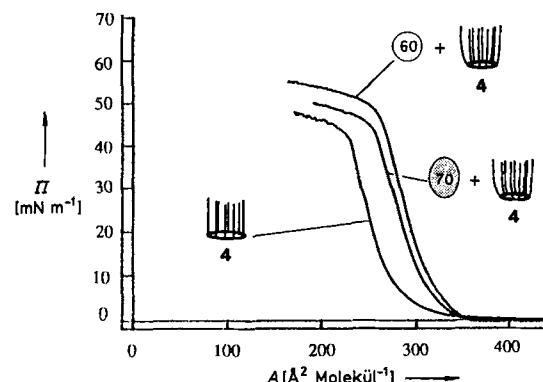


Abb. 2.  $\Pi/A$ -Isothermen der reinen Octaazakrone **4** und der 1:1-Mischungen von **4** mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> [8].

und die Fläche bei Druck 0 mN m<sup>-1</sup> der Azakrone/Fulleren-Monoschichten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Monoschicht-Daten der Hexa- und Octaazakronenverbindung **3** bzw. **4** mit und ohne C<sub>60</sub> oder C<sub>70</sub> [a].

Film von	$A_K$ [ $\text{Å}^2 \text{mol}^{-1}$ ]	$p_K$ [mN m <sup>-1</sup> ]	$A_0$ [ $\text{Å}^2 \text{mol}^{-1}$ ]
<b>3</b>	$148 \pm 3$	$47 \pm 3$	$170 \pm 6$
<b>3/C<sub>60</sub></b>	$141 \pm 6$	$52 \pm 3$	$225 \pm 5$
<b>3/C<sub>70</sub></b>	$137 \pm 6$	$54 \pm 3$	$205 \pm 15$
<b>4</b>	$229 \pm 3$	$40 \pm 1$	$275 \pm 2$
<b>4/C<sub>60</sub></b>	$263 \pm 12$	$48 \pm 1$	$325 \pm 15$
<b>4/C<sub>70</sub></b>	$269 \pm 8$	$46 \pm 3$	$325 \pm 9$

[a]  $A_K$ : Kollapsfläche,  $p_K$ : Kollapsdruck.  $A_0$ : Fläche bei 0 mN m<sup>-1</sup> Druck,  $A$  [ $\text{Å}^2 \text{mol}^{-1}$ ] = Fläche pro Kronenmolekül oder Kronen-+Fullerenmolekül. Die Daten sind Mittelwerte über drei oder vier Messungen.

Aus allen Monoschichten der Azakrone/Fulleren-Mischungen können durch LB-Technik wohl definiert erscheinende Multischichten aufgebaut werden. Allerdings scheiterten alle Versuche, die reine Hexaaazakrone **3** auf ein hydrophiles Substrat (Quarz, Glas, Mica) oder auf hydrophobe Träger (Teflon, hydrophobiertes Quarz) aufzuziehen. Ebenso war es nicht möglich, eine definierte Monoschicht von reinem  $C_{60}$  zu übertragen, was schon von anderen Gruppen gezeigt wurde<sup>[2-4]</sup>. Multischichten aus Mischungen von  $C_{60}$  mit klassischen Amphiphilen, wie Icosansäure<sup>[3]</sup> oder Octanol<sup>[4]</sup>, welche selbst stabile Multischichten bilden können, wurden beschrieben. Sowohl **3** als auch das Fullerene sind allein nicht in der Lage, LB-Filme zu bilden. Im Gegensatz dazu bilden die 1:1-Mischungen von **3** mit  $C_{60}$  und  $C_{70}$  homogene LB-Multischichten (Y-Typ, sowohl auf hydrophilem als auch auf hydrophobem Substrat) mit einer durchschnittlichen Doppelschichtdicke von ca. 47 Å (SAXS<sup>[9]</sup>). Der Einbau von **3** und der Fullerene in die Multischichten wurde durch UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen. Abbildung 3 zeigt das Absorptionsspektrum des  $C_{60}/3$ -LB-Films sowie ein berechnetes Spektrum (Addition der Spektren der Komponenten). Ähnliche Resultate wurden auch für die

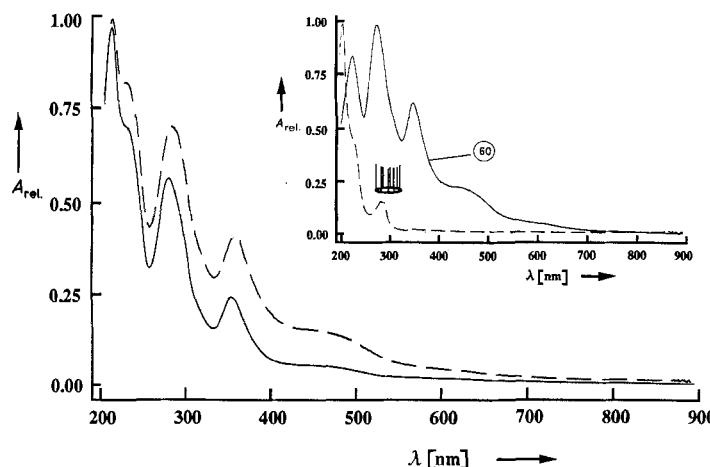


Abb. 3. Großes Bild: Durchgezogene Linie: UV/VIS-Spektrum einer LB-Multischicht, die aus LB-Filmen einer 1:1-Mischung von  $C_{60}$  und **3** besteht ( $2 \times 17.5$  Doppelschichten). Gestrichelte Linie: Durch Addition aus den Spektren von reinen Filmen von **3** und  $C_{60}$  erhaltenes Spektrum. Die Absorption ist in relativen Werten angegeben ( $A_{rel.}$ ), wobei auf die größte Bande normiert wurde. Kleines Bild: die UV/VIS-Spektren der Filme von reinem **3** und  $C_{60}$  (Gußfilm).

Multischichten von  $C_{70}/3$  gefunden. Die mikroskopische Umgebung der Fullerensemblemoleküle in den Azakronenfilmen (die Schichtzusammensetzung) scheint sich mit zunehmender Schichtzahl nicht zu ändern, was durch die lineare Beziehung von Schichtzahl zu Größe der Absorptionsmaxima der Peaks im UV/VIS-Spektrum gezeigt werden konnte.

Das UV/VIS-Spektrum des  $C_{60}/4$ -Films (Abb. 4) zeigt zusätzlich zu den Absorptionen der beiden reinen Komponenten eine neue Bande bei 256 nm, die ihren Ursprung in einer Wechselwirkung des  $C_{60}-\pi$ -Elektronensystems mit den Zimtsäureamid- $\pi$ -Elektronen haben könnte. Eine weitere interessante Gegebenheit des Multischichtenspektrums ist die Tatsache, daß die breite Bande der Absorption von reinem  $C_{60}$  (bei 400–480 nm), die durch die Wechselwirkung der Fullerensemblemoleküle untereinander hervorgerufen wird (Mikrokristallite)<sup>[10]</sup>, abgeschwächt ist. Dies könnte darauf hinweisen, daß die  $C_{60}$ -Aggregation, wie sie im Festkörper vorhanden ist, hier zumindest reduziert ist.

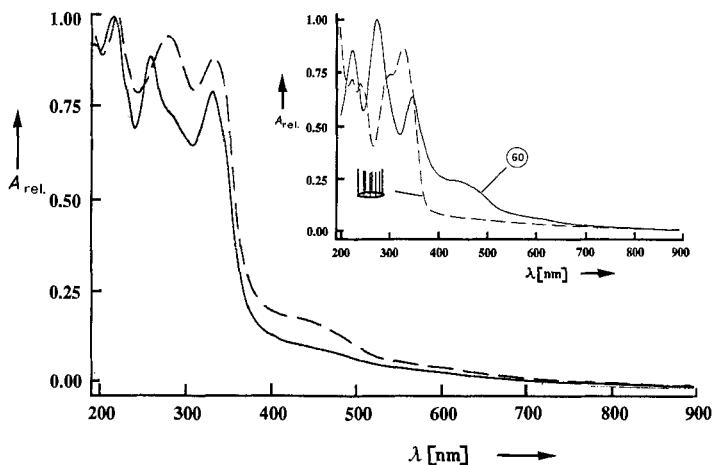


Abb. 4. Großes Bild: Durchgezogene Linie: UV/VIS-Spektrum einer LB-Multischicht, die aus LB-Filmen einer 1:1-Mischung von  $C_{60}$  und **4** besteht ( $2 \times 12.5$  Doppelschichten). Gestrichelte Linie: Durch Addition aus den Spektren von reinen Filmen von **4** und  $C_{60}$  erhaltenes Spektrum. Die Absorption ist in relativen Werten angegeben ( $A_{rel.}$ ), wobei auf die größte Bande normiert wurde. Die Absorption bei 256 nm ist in den Spektren der reinen Komponenten (kleines Bild) nicht zu sehen.

Wie im Falle der Filme von **3** wurde die Regelmäßigkeit der Multischichtbildung der Octaazakrone **4** mit und ohne Fullerene durch SAXS-Messungen bestätigt (s. Abb. 5). Bei

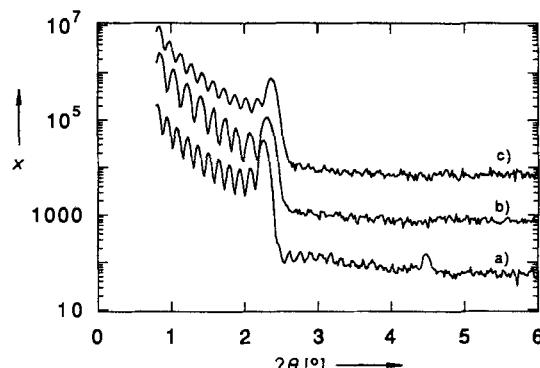
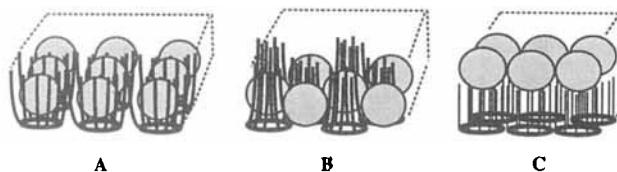


Abb. 5. Graphen der Röntgenkleinkinkelstreuung a) des LB-Films von reinem **4** (15.5 Doppelschichten), b) des **4/C<sub>60</sub>**-Films (12.5 Doppelschichten) und c) des **4/C<sub>70</sub>**-Films (15.5 Doppelschichten), alle auf Quarzträgern. Die beiden oberen Kurven sind in ihrer Intensität um den Faktor 12 für b) und 120 für c) nach oben verschoben. x = counts pro 5 s.

allen drei Multischichtsystemen wurden Kiesig-Ringe beobachtet. Der Doppelschichtabstand beträgt bei der reinen Azakrone **4** etwa 40 Å und ist damit nur geringfügig größer als der der 1:1-Mischungen: ca. 37 Å für den  $C_{60}/4$ -LB-Film und ca. 38 Å für den  $C_{70}/4$ -Film.

Über das wahre Packungsverhalten der Multischichten kann man aufgrund der vorliegenden Daten nur spekulieren. Da sich die gemessenen Doppelschichtdicken des Films von reinem **4** und der 1:1-Mischfilme nur um 2–3 Å unterscheiden, ist es sehr unwahrscheinlich, die Fullerene in geordneten Schichten auf dem Film von **4** (C in Schema 2) zu finden. Zwei hypothetische Strukturen für regelmäßige Filme sind als **A** und **B** in Schema 2 gezeigt. Nach **B** würden die Fullerene sich zwischen den deformierten Kronenverbindungen befinden. Diese Annahme kann nicht den nur geringen Flächenzuwachs der Fullerene/Kronen-Komplexe an der Luft/Wasser-Grenzfläche (siehe Tabelle 1) erklären. Wir be-



Schema 2.

vorzugen die Spekulation A, nach der jedes Fullerenmolekül in einem Kronenmolekül lokalisiert ist:  $C_{60}$  im Körbchen.

Durch Kraftmikroskopie(AFM)-Messungen wurden noch einige unterstützende Hinweise erhalten. Monoschichten aus reinem **4** zeigen homogene, glatte Oberflächen. Überträgt man jedoch die  $4/C_{60}$ -Mischung bei  $25 \text{ mN m}^{-1}$ , so erscheinen irreguläre Aggregate (ca.  $1000 \times 200 \text{ \AA}$ ) auf den Monoschichten, die auf  $C_{60}$ -Mikrokristallite hinweisen. Diese Aggregate konnten auch im System  $3/C_{60}$  (Abb. 6b) beobachtet werden, wenn beim gleichen Druck übertragen wurde (oberhalb des „Übergangsbereichs“ in Abb. 1). Fand der

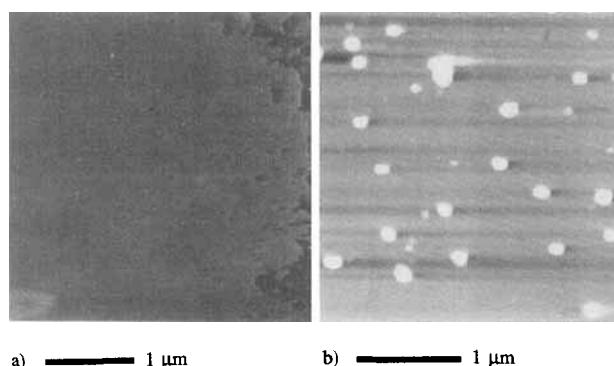


Abb. 6. Durch Kraftmikroskopie (AFM) erhaltene Aufnahmen einer Monoschicht von  $C_{60}/3$  (1:1-Mischung) a) bei  $5 \text{ mN m}^{-1}$  übertragen, wobei ein glatter Film auf Mica sichtbar ist (rechts ist der Filmrand zu erkennen), b) bei  $25 \text{ mN m}^{-1}$  übertragen, mit Kristalliten auf dem Film.

Transfer der gemischten Monoschicht unterhalb des „Übergangsbereichs“ bei  $5 \text{ mN m}^{-1}$  statt, so ist die Oberfläche glatt, und in den AFM-Bildern sind keine Aggregate zu sehen (Abb. 6a). Dies kann auf eine gut gemischte Monoschicht bei niedrigem Druck hinweisen, bei der sich die  $C_{60}$ -Moleküle eventuell innerhalb der Kronenmoleküle befinden. Bei Drücken von  $15-20 \text{ mN m}^{-1}$  findet eventuell eine Entmischung statt, was in einer Kristallisation der Fullerene endet<sup>[11, 12]</sup>. AFM-Messungen an Mischmonoschichten der Calixarene und hydrophobierten Cyclodextrine als „Körbchen“ werden zur Zeit durchgeführt<sup>[17]</sup>. Das Verhalten ihrer Mono- und Multischichten stimmt gut mit den hier beschriebenen Ergebnissen der Azakronen/Fulleren-Mischungen überein.

Eingegangen am 5. Juni,  
veränderte Fassung am 5. September 1992 [Z 5391]

- [1] Das Fullerenfieber (T. Braun, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 602–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 558–589) konnte nicht einmal durch Wasser gekühlt werden – was diese und andere Publikationen [2–4] über das Verhalten von  $C_{60}$  an der Luft/Wasser-Grenzfläche beweisen.
- [2] Y. S. Obeng, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6279–6280.
- [3] T. Nakamura, H. Tachibana, M. Yumura, M. Matsumoto, R. Azumi, M. Tanaka, Y. Kawabata, *Langmuir* **1992**, *8*, 4–6.
- [4] J. Milliken, D. D. Dominguez, H. H. Nelson, W. R. Barger, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 252–254.
- [5] Druck-Flächen-Messungen wurden auf einem selbstgebauten, computer-gesteuerten Teflontröpfchen mit einer Oberfläche von ca.  $180 \text{ cm}^2$  und einem

Langmuir-Druckaufnehmer durchgeführt. Der gemessene Flächenbedarf für Fullerene ist von der gespreiteten Menge abhängig und variiert zwischen ca.  $70 \text{ \AA}^2/\text{Molek\text{ü}l}^{-1}$  (Spreitvolumen:  $0.14 \mu\text{L cm}^{-2}$  einer  $0.1 \text{ mM}$  konzentrierten Lösung) und ca.  $25 \text{ \AA}^2/\text{Molek\text{ü}l}^{-1}$  ( $1.7 \mu\text{L cm}^{-2}$ ;  $0.1 \text{ mM}$ ) im Falle von  $C_{60}$ . Für  $C_{70}$  wurden Flächen zwischen ca.  $50 \text{ \AA}^2/\text{Molek\text{ü}l}^{-1}$  ( $0.14 \mu\text{L cm}^{-2}$ ;  $0.1 \text{ mM}$ ) und ca.  $25 \text{ \AA}^2/\text{Molek\text{ü}l}^{-1}$  ( $1.7 \mu\text{L cm}^{-2}$ ;  $0.1 \text{ mM}$ ) erhalten. Dieses Verhalten ändert sich mit der Trogdimension und ist höchst wahrscheinlich durch Kristallisation und Kollaps des Films am Wasser-Teflon-Rand bedingt.

- [6] Ein  $\gamma$ -Cyclodextrin/ $C_{60}$ -Komplex ist schon von T. Anderson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman und O. Wennerström (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604–606) beschrieben worden.
- [7] V. Böhmer, F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesnivy, H. Ringsdorf, W. Vogt, unveröffentlicht.
- [8] Die alkylierte Hexaaazakrone **3** und die acylierte Octaaazakrone **4** wurden in Form einer  $0.1 \text{ mM}$ -Lösung der reinen Kronenverbindungen in Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  auf einer Wassersubphase (destilliert, Millipore-gefiltert,  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) gespreitet. Der in [5] beschriebene Tröpfchen wurde zum Spreiten von 50 oder  $100 \mu\text{L}$  bei den verschiedenen Messungen benutzt. Die 1:1-Mischungen wurden durch Zusammengießen gleicher Volumina der Fullerene- und Kronenlösung (beide  $0.1 \text{ mM}$  in Benzol) hergestellt. Um die gleiche Oberflächendichte der Kronenverbindung zu gewährleisten, wurden 100 und  $200 \mu\text{L}$  dieser 1:1-Mischungen gespreitet. Aufgrund der Annahme, daß sich die Fullerene innerhalb der Krone befinden, wurden alle Flächenberechnungen auf die Kronenkonzentration bezogen.
- [9] An den LB-Filmen (etwa 17 Doppelschichten auf Quarzträgern) wurde Röntgenkleinkinkelstreuung (SAXS) mit einem  $\theta$ - $2\theta$ -Goniometer von Siemens durchgeführt.
- [10] Die langwellige Absorption zwischen 400 und  $480 \text{ nm}$ , verursacht durch  $C_{60}$ -Aggregation, ist relativ intensiv und darf nicht mit den schwachen Banden zwischen 500 und  $600 \text{ nm}$  einer homogenen Fullerenslösung (violette Farbe!) verwechselt werden. Argumente, die dafür sprechen, daß die relativ starke Absorption bei  $400-480 \text{ nm}$  auf eine  $C_{60}$ -Aggregation zurückzuführen ist, finden sich zum einen in einem Vergleich des Spektrums einer Hexalösung (H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostopoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630) mit dem eines kondensierten  $C_{60}$ -Films (W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostopoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358), zum anderen ändert sich das normale Lösungsspektrum einer  $C_{60}/\text{CHCl}_3$ -Lösung mit  $C_{60}$ -Bodensatz nach einer Ultraschallbehandlung: Man erhält das Spektrum von kondensiertem  $C_{60}$  (Suspension von  $C_{60}$ -Aggregaten, braune Farbe).
- [11] In Kooperation mit Dr. Lifeng Chi und Dr. Harald Fuchs (BASF Aktiengesellschaft) in Luft mit einem kommerziell erhältlichen Kraftmikroskop (AFM, Park Scientific Instruments) gemessen.
- [12] In Kooperation mit Dr. Christoph Gerber und Dr. Bruno Michel (IBM-Research Laboratories Rüschlikon, Schweiz) in Luft mit einem kommerziell erhältlichen Kraftmikroskop (Nanoscope III, Scientific Instruments) gemessen.

## DNA-Erkennung durch makrocyclische Oligoether-Oligodesoxynucleotid-Hybridverbindungen\*\*

Von Squire Rumney IV und Eric T. Kool\*

Die sequenzspezifische Bindung synthetischer Oligonucleotide und Analoga an RNA und DNA wird zur Untersuchung natürlich vorkommender Polynukleotide und zur Entwicklung potentieller Therapeutika intensiv erforscht<sup>[1–3]</sup>. Natürliche DNA-Oligomere haben bei diesen Anwendungen zwei Nachteile: ihre niedrige Bindungsaffinität<sup>[2]</sup> und ihre begrenzte Stabilität, die auf die in natürlichen Systemen auftretende Spaltung durch Exo- und Endonukleasen zurückzuführen ist<sup>[4, 5]</sup>. Hier berichten wir über den Aufbau cyclischer Hybridmoleküle mit zwei Oligonucleotidbereichen, die von zwei Oligoethylenglycol-Ketten verbrückt werden. Diese

[\*] Prof. E. T. Kool, Squire Rumney IV  
Department of Chemistry, University of Rochester  
Rochester, NY 14627 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Teilen durch ein Stipendium der National Institutes of Health (R01-GM46625) gefördert. E. T. K. dankt für Stipendien von den Young Investigator Programs des Office of Naval Research (1992–1995) und von der Arnold and Mabel Beckman Foundation (1992–1994).