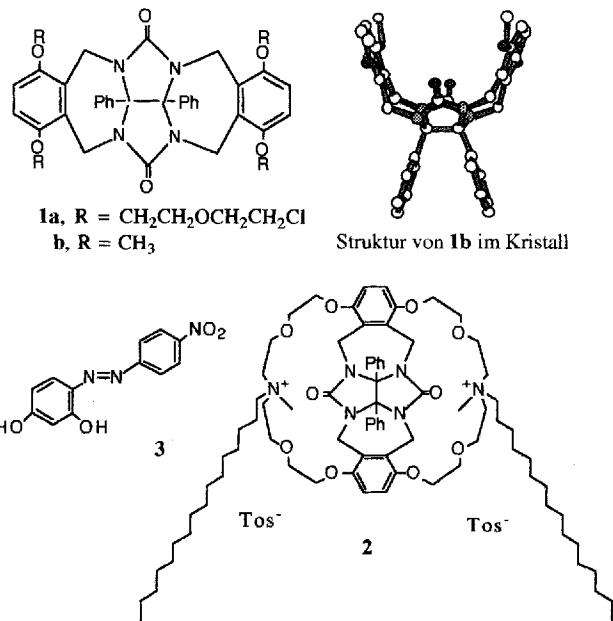


- [1] *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 36 (Hrsg.: D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe, S. Yurchak), Elsevier, Amsterdam, 1988; J. M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35(2), 169.
- [2] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature* **1991**, 352, 225.
- [3] J. R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, *J. Catal.* **1993**, 144, 38.
- [4] J. R. Rostrup-Nielsen in *Catalysis Science and Technology*, Vol. 5 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, 1984, S. 1; J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* **1993**, 18, 305.
- [5] R. E. Reitmeier, K. Atwood, H. A. Bennett, H. M. Baugh, *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40, 620.
- [6] S. Teuner, *Hydrocarbon Proc.*, May 1985, 106; G. Kurz, S. Teuner, *Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem.* **1990**, 43, 171.
- [7] O. Tokunaga, Y. Osada, S. Ogasawara, *Fuel* **1989**, 68, 990; J. S. H. Q. Perera, J. W. Couves, G. Sankar, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 219.
- [8] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* **1990**, 61, 293.
- [9] F. Solymosi, G. Kutsán, A. Erdhöhelyi, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 149.
- [10] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1984**, 85, 31.
- [11] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoffchemie* **1928**, 9, 39.
- [12] I. M. Bodrov, L. O. Apelbaum, *Kinet. Katal.* **1967**, 8, 326.
- [13] F. Solymosi, A. Erdhöhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 399.
- [14] A. Erdhöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **1993**, 141, 287.
- [15] D. A. Hickmann, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, 259, 343.



Schema 1.

Molekulare Golfbälle: Vesikel aus schalenförmigen Wirtmolekülen**

Albertus P. H. J. Schenning, Bas de Bruin,
Martinus C. Feiters* und Roeland J. M. Nolte*

Moleküle mit einer hydrophilen Kopf- und einer oder zwei hydrophoben Schwanzgruppen können eine große Vielfalt an supramolekularen Strukturen z.B. Micellen, Multischichten, stäbchenförmige Aggregate und Vesikel, bilden^[1]. Die Struktur des jeweiligen Aggregats soll dabei von der Form des Amphiphils, die sich durch den „Packungsparameter“^[2] beschreiben läßt, abhängen. Nach neueren Untersuchungen sind allerdings andere Faktoren maßgeblich. So bilden Tenside mit nur einer Schwanzgruppe und einem großen starren Molekülteil^[3,4] oder Tenside mit einer sehr langen, gestreckten Kohlenstoffkette^[5] Vesikel und nicht etwa, wie das Form-Struktur-Konzept vorher sagt, Micellen. Auch einkettige Tenside mit zwei Kopfgruppen können, wie das Beispiel der Bolaamphiphile mit zwei Kronenether-Einheiten^[6] zeigt, Vesikel-artige Strukturen bilden. Wir fanden nun, daß der schalenförmige Wirt **2**, der zwei Schwanzgruppen, zwei Kopfgruppen und eine starre, spaltförmige Vertiefung aufweist, nach dem Lösen in Wasser Vesikel bildet.

Das Amphiphil **2**^[7] wurde in zwei Stufen synthetisiert (Schema 1): Zunächst wurde **1a**^[8] mit Hexadecylamin in Acetonitril unter Finkelstein-Bedingungen^[9] umgesetzt (Ausbeute 60%), danach wurde mit Methyltosylat in Toluol methyliert (Ausbeute 80%).

Nach dem Auflösen von **2** (10 mmol) in 50 μL Methanol und dem Einspritzen der Lösung in 3 mL Wasser bildeten sich Vesikel, wie die elektronenmikroskopischen Untersuchung ergab.

Sowohl die Aufnahmen von Gefrierbrüche (Abb. 1) als auch die mit Negativ-Färbung erhaltenen Bilder zeigten die Gegenwart von kugelförmigen Vesikeln mit einem Durchmesser von etwa 4000 Å an. Einschlußexperimente^[11] mit dem Fluoreszenzfarbstoff Ethidiumbromid^[10] ergaben, daß diese Aggregate eine geschlossene Struktur aufweisen. Aus Leitfähigkeitsmessungen folgte, daß die kritische Aggregatbildungskonzentration (CAC) von $2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ beträgt. Eine Vesikel-Dispersion des Amphiphils wurde im Vakuum auf einer Glasplatte getrocknet und der erhaltene feste Film durch Röntgenbeugung untersucht. Das Beugungsmuster zeigte eine klare Periodizität von 53 Å bis zu den Reflexen zehnter Ordnung.

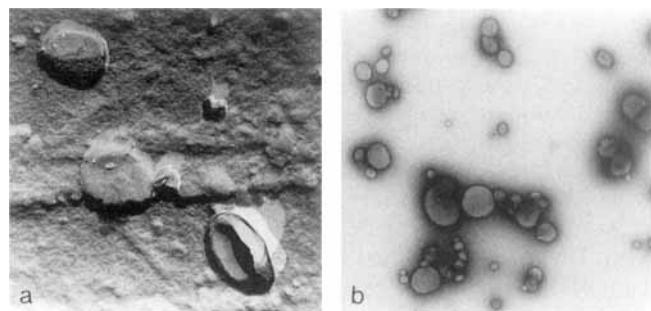


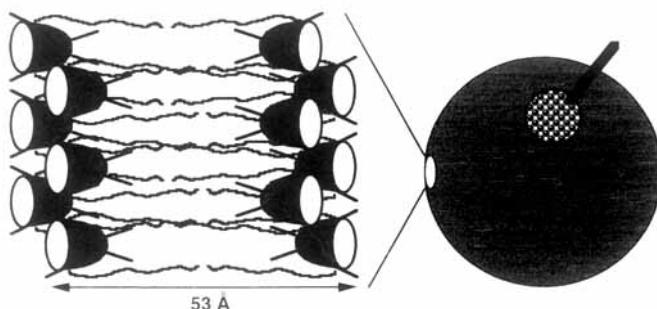
Abb. 1. Elektronenmikroskopische Abbildungen einer 0.02 M Dispersion von **2**. Gefrierbruch (Maßstab 1:28000) (a) und Negativ-Färbe-Technik (Maßstab 1:9000) (b).

Aus diesen Daten leiten wir für die Vesikel eine Golfball-Struktur ab, wie sie in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Dicke der Doppelschicht beträgt 53 Å, was zwei vollständig gestreckten Hexadecylaminketten entspricht. Die amphiphilen Werte richten sich nach ihren konkaven Bindungsstellen aus, die ihrerseits der wäßrigen Phase gegenüber stehen.

Wir haben bereits gezeigt^[11], daß molekulare Klammern wie **1b** aromatische Substrate, z.B. Resorcin und sein Derivat **3**, in Chloroform binden können. Die Bindung beruht auf π - π -Stackel-Wechselwirkungen mit den zwei aromatischen „Wänden“

[*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, Dipl.-Chem. A. P. H. J. Schenning, B. de Bruin, Dr. M. C. Feiters
Department of Organic Chemistry, NSR Center, University of Nijmegen Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)
Telefax: Int. + 80/553450

[**] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für chemische Forschung (SON) mit finanzieller Hilfe der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert.

Abb. 2. Schematische Darstellung einer aus **2** gebildeten Vesikel.

von **1b** sowie auf Wasserstoffbrückenbindungen, was durch IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnte. Die Bindungseigenschaften von **2** wurden in Chloroform und Wasser mit NMR- und UV/VIS-Titrationsexperimenten untersucht^[12]. Resorcin und das Resorcinderivat **3** bilden mit **2** in Chloroform 1:1-Einschlußkomplexe, die Komplexierungskonstanten K_a betragen 3400 bzw. 500 M^{-1} . Diese Werte ähneln denjenigen, die mit **1b** als Wirt erhalten wurden ($K_a = 2600$ bzw. 700 M^{-1}). Die Verbindung **3** wird in Wasser unter der CAC von **2** und einem Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1 mit einer Komplexbildungskonstante von $K_a = 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ gebunden. Dieser Wert ist sehr hoch verglichen mit dem in Chloroform erhaltenen, liegt aber in einer Größenordnung, wie sie auch für amphiphile Cyclophane^[13] und nichtionische Gäste gefunden wird. Titrationsexperimente mit **2** bei einer Konzentration, die über der CAC lag, deuteten darauf, daß nur 50% der molekularen „Körbe“ in der Lage sind, ein Gastmolekül zu binden. In einem gesonderten Experiment konnten wir durch Elektronenmikroskopie absichern, daß die Vesikel-Struktur durch die Bindung eines Gastes nicht zerstört wird. Die Titrationskurve konnte nur unter der Annahme angepaßt werden, daß die Hälfte der Wirtmoleküle an der Bindung der Gäste beteiligt sind. In diesem Fall erhielten wir eine gute Korrelation für einen 1:1-Komplex mit einer Komplexbildungskonstante von $K_a = 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Dieses Ergebnis deutet darauf, daß nur die Vertiefungen an der Außenfläche der Golfbälle für die Gastmoleküle zugänglich sind und daß der innere Teil der Aggregate nicht erreicht werden kann.

Wir haben damit gezeigt, daß molekulare Objekte mit sehr guten Bindungseigenschaften aus starren Wirtmolekülen mit zwei Schwanzgruppen und zwei Ammoniumgruppen gebildet werden können. Weitere Untersuchungen zielen darauf, diese Aggregate durch Polymerisation zu stabilisieren. Eine denkbare Anwendung dieser Polymere besteht in der chromatographischen Trennung organischer Moleküle. Dazu synthetisieren wir gegenwärtig auch chirale Derivate von **3**.

Eingegangen am 19. Februar 1994 [Z 6699]

- [1] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, 1982.
- [2] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1525.
- [3] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5401.
- [4] A. P. H. J. Schenning, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 7077.
- [5] F. M. Menger, Y. Yamasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3840.
- [6] S. Muñoz, J. Mallén, A. Nakano, Z. Chen, I. Gay, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1705.
- [7] **2**: Schmp. 210 °C; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.24 (s, 52 H, CH₃), 1.80 (m, 4 H CH₂CH₂N), 2.30 (s, 6 H, CH₃ Tosylat), 4.6–3.2 (m, 42 H, CH₂N, CH₃N, CH₂O, NCH₂Ar), 5.61 (d, 4 H, NCH₂Ar), 6.58 (s, 4 H, ArH), 7.13 (m, 14 H, ArH, ArH Tosylat), 7.81 (d, 4 H, ArH Tosylat); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3080–2980 (ArH), 2960–2820 (CH₂ und

CH₃), 1707 (C=O), 1640–1590 (C=C), 1480–1420 (CH₂ und CH₃), 1350 (C–N) 1150–1050 (C–O–C); IR (D₂O, 5 $\times 10^{-3}$ M): $\tilde{\nu}$ = 1692 cm⁻¹ (C=O); FAB-MS (Nitrobenzylalkohol) *m/z* (%): 1525 (50) [M – Tos], 1339 (100) [M – Me – 2Tos]. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, S) für C₉₆H₁₄₀N₆O₁₆S₂ · 3H₂O.

- [8] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3122.
- [9] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. V/4, **1952**, S. 595.
- [10] R. P. Haugland, *Molecular Probes*, 5. Aufl. 1992–1994, Molecular Probes, Eugene, 1992.
- [11] R. P. Sijbesma, A. P. M. Kentgens, E. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8899.
- [12] Die Komplexbildungskonstanten in Chloroform wurden ¹H-NMR-spektroskopisch durch die Verfolgung der chemischen Verschiebung geeigneter Protonensignale des Wirtes und Gastes und UV/VIS-spektroskopisch durch die Verfolgung der Extinktion des Gastes 3 bei 438 nm in Abhängigkeit von dessen Konzentration (0.2×10^{-4} M) bestimmt. In beiden Titrationsexperimenten lag die gleiche Wirkkonzentration vor (5×10^{-4} M). NMR-Messungen in Wasser konnten zu diesem Zweck nicht durchgeführt werden, da in den Spektren infolge der Aggregation von **2** breite Signale erhalten wurden. Unter der CAC von **2** wurde die Extinktion von 3 bei 450 nm in Abhängigkeit der Gastkonzentration (0.18×10^{-5} M) bei einer konstanten Wirkkonzentration von 2.5×10^{-6} M verfolgt. Bei einer Konzentration über der CAC von **2** wurde die Extinktion von 3 bei 534 nm in Abhängigkeit der Gastkonzentration (0.5×10^{-4} M) mit einer konstanten Wirkkonzentration von 2.5×10^{-6} M verfolgt. Der Fehler in den Bestimmungen der Komplexbildungskonstanten beträgt etwa 10% für die Experimente in Chloroform und etwa 50% für die Experimente in Wasser.
- [13] Y. Murakami, J. Kikuchi, T. Ohno, O. Hayashida, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7672.

Synthese und Struktur von C₇₆(S₈): ein erster Schritt zur Kristallographie der höheren Fullerene**

Rudi H. Michel, Manfred M. Kappes, Peter Adelmann und Georg Roth*

„Höhere Fullerene“ – jene molekularen allotropen Formen des Kohlenstoffs mit mehr als 70 Atomen pro Molekül – haben jüngst sowohl bei präparativ arbeitenden Chemikern als auch bei Theoretikern großes Interesse gefunden. Sie sind in geringen Mengen im „Krätschmer-Huffman-Ruß“^[11] enthalten, der hauptsächlich aus C₆₀ und C₇₀ besteht. C₇₆ ist das kleinste der häufigeren „höheren Fullerene“ (C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄), von denen kleinere Mengen bereits chromatographisch getrennt werden konnten^[2–6]. Die Topologie und Molekülstruktur von C₇₆ wurde mit mehreren theoretischen Methoden untersucht^[7–10]. Eine detaillierte Vorhersage der C-C-Bindungslängen des C₇₆-Moleküls auf der Basis von ab-initio-Rechnungen mit SCF-Hartree-Fock-Methoden, stammt von Colt und Scuseria^[9]. Es gibt zwei mögliche C₇₆-Isomere, die der „Regel der isolierten Fünfringe“ gehorchen, diese haben D₂- oder aufgrund von Jahn-Teller-Verzerrung T_d-Symmetrie. Das stabilere Isomer von C₇₆ soll die D₂-Form sein. Ettl et al.^[5] konnten diese Molekülssymmetrie durch ¹³C-NMR-Messungen an C₇₆ in Lösung bestätigen. Als chirale Spezies kommt C₇₆ in einer „rechtsdrehenden“ und in einer „linksdrehenden“ Form vor. Beide Formen sind energetisch entartet und sollten zu gleichen Teilen (racemi-

[*] Dr. G. Roth, Dr. P. Adelmann
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Nukleare Festkörperphysik
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe
Telefax: Int. + 7247/82-4624

R. H. Michel, Prof. M. M. Kappes
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] M. M. K. dankt dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung für das „Pilotprogramm Fullerene“.