

Abspaltung. Unter dem Gesichtspunkt, daß Abzyme sich nicht unbedingt an chemische Regeln halten,^[4] scheint eine außergewöhnliche Abtrennung des benachteiligten primären Allylprotons im Verlauf der Squalen-Biosynthese^[5] viel einleuchtender, um die zentralen Ringschlüsse von **1** oder **2** über die Bindung C28-C14 zu erklären. Diese Möglichkeit sollte in weiteren biosynthetischen Experimenten geklärt werden. Die von uns beschriebene molekulare Diversität legt auf jeden Fall nahe, daß Ciliaten wie die Stämme von *E. vannus* einen Grenzbereich besetzen,^[6, 7] den man in bezug auf die Organisation der biologischen Vielfalt besonders beachten sollte.^[6]

Experimentelles

Die Stämme Sil21 und BUN3 von *Euploites vannus* (Müller, 1786) wurden im August 1996 an den Küsten der Inseln Siladen und Bunaken gesammelt, nordwestlich von Menado, Indonesien. Ihre Zugehörigkeit zu *E. vannus* (die zur Gruppe mariner einzelliger Dargyrom-Cirrotyp-10-Arten, *Euploites vannus-crassus-minuta*, gehört) wurde klassisch-taxonomisch (d.h. morphologisch) bestimmt.^[8] Zur Kulturgewinnung wurden die Stämme Sil21 und BUN3 in getrennten flachen 30-Liter-Tanks vermehrt und mit *Dunaliella salina* ernährt. Durch zwei Teilungen pro Tag sowie Zugabe von überschüssiger Nahrung wurden die Kulturen bei $23 \pm 1^\circ\text{C}$ und einem Tag- und Nacht-Rhythmus von 12 h aufrechterhalten. 14 mL der zentrifugierten, dichtgepackten Zellen des Sil21-Stammes (ca. 2×10^8 Individuen) wurden in Ethanol gelöst. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand durch HPLC an einer Merck-Lichrosphere-RP18-Säule (25×1 cm) gereinigt ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 7:3, 5 mL min⁻¹). **1**: $t_{\text{R}} = 8.7$ min, 9.3 mg; Schmp. (H_2O) 95°C ; $[\alpha]_D^{20} = -17$, $[\alpha]_{365}^{20} = -287$ ($c = 0.3$, MeOH); CD (MeOH): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$^\circ\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 (+6.2), 304 (-5.4); UV (MeOH): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 sh (6600), 304 (1300). **2**: $t_{\text{R}} = 6.2$ min, 1.4 mg; amorphes Pulver; $[\alpha]_D^{20} \approx 0$, $[\alpha]_{365}^{20} = -85$ ($c = 0.05$, MeOH); CD (MeOH): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$^\circ\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 228 (+5.4), 308 (-3.1); UV/Vis (MeOH): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 (5100), 301 (1100). Die NMR-Spektren wurden auf Bruker-AMX-600- und Varian-XL-300-Spektrometern aufgenommen (ausgerüstet für inverse Detektion), Lösungsmittelsignale als Standard für chemische Verschiebungen ($\delta_{\text{H}} = 3.310$ und $\delta_{\text{C}} = 49.00$ für CD_3OD ; $\delta_{\text{H}} = 7.150$ und $\delta_{\text{C}} = 128.50$ für C_6D_6), Kopplungskonstanten in Hz, Probentemperatur 20°C . Mit dem Programm GMMX wurde eine Konformationsraumuntersuchung durchgeführt (dieses Programm basiert auf dem MMX-Kraftfeld; Serena Software, Bloomington, IN). Die gefundenen Minima wurden mit dem MM3(96)-Programm (von N.L. Allinger et al., vertrieben durch QCPE, Indiana University, 17/1, 1997) mit der Newton-Raphson-Methode verfeinert.

Eingegangen am 22. September,
veränderte Fassung am 10. Dezember 1998 [Z12441]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1134–1136

Stichwörter: Ciliaten · Molecular Modeling · Naturstoffe · NMR-Spektroskopie · Terpenoide

[1] F. Pietra, *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 453–464.

[2] E. J. Corey, A. Guzman-Perez, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 402–415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 388–401.

[3] Ohne Berücksichtigung einiger Kopf-Schwanz-Hexaprenoide (M. B. Yunker, P. J. Scheuer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 307–309) kann nach entsprechenden Bindungsbrüchen bei allen Triterpenen das Kohlenstoffgerüst von Squalen **8** „freigelegt“ werden, wofür, ähnlich wie bei Raspacionin A, hauptsächlich die Wanderung einer Methylgruppe verantwortlich ist (G. Cimino, A. Crispino, R. de A. Epifanio, A. Madaio, C. A. Mattia, L. Mazzarella, R. Puliti, E. Trivellone, M. Uriz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9013–9022).

[4] K. D. Janda, C. G. Shevlin, R. A. Lerner, *Science* **1993**, *259*, 490–493; L. C. Hsieh, S. Yonkovich, L. Kochersperger, P. G. Schultz, *Science* **1993**, *260*, 337–339.

- [5] R. B. Herbert, *The Biosynthesis of Secondary Metabolites*, Chapman and Hall, London, **1989**, S. 72–76.
- [6] N. Myers, *Science* **1997**, *278*, 597–598; J. B. Hughes, G. C. Daily, P. R. Ehrlich, *Science* **1997**, *278*, 689–692; S. Nee, R. M. May, *Science* **1997**, *278*, 692–694.
- [7] G. Guella, F. Pietra, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1692–1697.
- [8] R. Nobili, P. Luporini, F. Dini in *Marine Organisms: Genetics, Ecology and Evolution, Series IV, Vol. 12* (Hrsg.: B. Battaglia, J. Beardmore), Pergamon, New York, **1977**, S. 591–616.

„Heterosupramolekulare“ Chemie: programmierte Pseudorotaxan-Selbstorganisation an einer Nanokristalloberfläche**

Donald Fitzmaurice,* S. Nagaraja Rao, Jon A. Preece, J. Fraser Stoddart, Sabine Wenger und Nelsi Zaccheroni

Die Abhängigkeit der elektronischen und optischen Eigenschaften metallischer Halbleiter-Nanokristalle von deren Größe ist eingehend untersucht worden.^[1] Die Untersuchungen wurden durch die Herstellung von Dispersionen weitgehend defektfreier Nanokristalle mit engen Größenverteilungen erleichtert, wobei die Nanokristalle durch chemisorbierte langkettige Alkane stabilisiert werden.^[2–8] Dies führte zu grundlegenden Erkenntnissen über die Faktoren, durch die makroskopische elektronische und optische Eigenschaften in Metallen und Halbleitern hervorgerufen werden.^[3, 9]

Die Untersuchungen konzentrieren sich zunehmend auf die kollektiven elektronischen und optischen Eigenschaften von metallischen und Halbleiter-Nanokristallen.^[3, 10, 11] Derzeit werden diese Studien durch die Herstellung von selbstorganisierten Nanokristall-Anordnungen erleichtert.^[1, 5, 10–14] Besonders interessiert ist man daran, wie die Abhängigkeit der elektronischen und optischen Eigenschaften von der Größe der Nanokristall-Bestandteile zur Optimierung der kollektiven Eigenschaften genutzt werden können.

Organisierte nanokristalline Überstrukturen werden üblicherweise an einer Luft-Wasser-Grenzfläche mit der Langmuir-Blodgett-Technik (zweidimensional)^[12] oder an einem

[*] Dr. D. Fitzmaurice, Dr. S. N. Rao, Dr. N. Zaccheroni
Department of Chemistry, University College Dublin
Belfield, Dublin 4 (Irland)
Fax: (+353) 1-706-2441
E-mail: donald.fitzmaurice@ucd.ie

Dr. J. A. Preece, Dr. S. Wenger
School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Prof. J. F. Stoddart
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
Los Angeles, 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569
(USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Union im Rahmen des Aus- und Weiterbildungsprogramms für Wissenschaftler unterstützt (FMRX CT96-0076).

geeignetem Substrat unter kontrollierter Lösungsmittelverdampfung (dreidimensional)^[10] hergestellt. Bei beiden Verfahren besteht allerdings das Problem, daß nur relativ einfache nanokristalline Strukturen aufgebaut werden können. Daher verdienen Strategien besonderes Interesse, die die Selbstorganisation von komplexen nanokristallinen Strukturen ermöglichen.

Eine solche Strategie besteht in der Herstellung von Dispersionen, in denen die Nanokristalle durch Moleküle mit einer oder mehreren Bindungsstellen stabilisiert werden. Diese Bindungsstellen dienen dazu, die Position eines Nanokristalls eindeutig zu definieren – von der Dispersion bis hin zur sich bildenden Nanokristall-Architektur. Wenn verschiedene Dispersionen dieser Art gemischt werden, erkennt und bindet jeder Nanokristall selektiv einen Nanokristall einer anderen Dispersion oder eine genau definierte Region eines geeigneten Oberflächenstrukturierten Substrates. Auf diese Weise sollte es möglich sein, den parallelen Aufbau vieler identischer Kopien der erwünschten nanokristallinen Architektur in Lösung oder an einem Substrat zu programmieren. Diese Strategie wird durch das Bestreben gestützt, eine systematische Chemie von kondensierten Phasen und molekularen Bausteinen zu entwickeln, mit anderen Worten: eine systematische heterosupramolekulare Chemie.^[15–17]

Trotz der zunehmenden Zahl programmierter nanokristalliner Überstrukturen in Lösung bleibt viel zu tun.^[15–21] Es besteht vor allem ein dringender Bedarf an einem stabilen Modellsystem. Dessen Untersuchung könnte detaillierte Erkenntnisse über die Bedingungen liefern, die den Aufbau nanokristalliner Strukturen in Lösung oder auf einem Substrat steuern. Zu diesem Zweck haben wir eine Gold-Nanokristalldispersion hergestellt, die eine enge Größenverteilung aufweist und durch eine chemisorbierte monomolekulare Schicht von **I** stabilisiert wird. Wir gingen davon aus, daß diese als Au-**I** bezeichneten Nanokristalle in Lösung das Dibenzylammonium **II** selektiv erkennen und binden, um

die Überstruktur Au-(**I**+**II**) zu bilden, die man als Pseudorotaxan auffassen kann.^[22–24] Wir stellen hier die Ergebnisse unserer ersten Untersuchungen vor, aus denen hervorgeht, daß die genannten Annahmen zutreffen. Unsere Ergebnisse weisen interessanterweise darauf hin, daß Ähnlichkeiten bestehen zwischen der Bindung eines Moleküls an einen Rezeptor der Nanokristalloberfläche und der Bindung eines Wirkstoffmoleküls an einen Rezeptor der Zelloberfläche.^[25]

Durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde der durchschnittliche Durchmesser eines Gold-Nanokristalls in Au-**I** zu $42 \pm 8 \text{ \AA}$ bestimmt (Abbildung 1).^[26] Eine Elementaranalyse ergab, daß auf der Oberfläche eines jeden Nanokristalls durchschnittlich 300 Moleküle **I** adsorbiert sind.^[27]

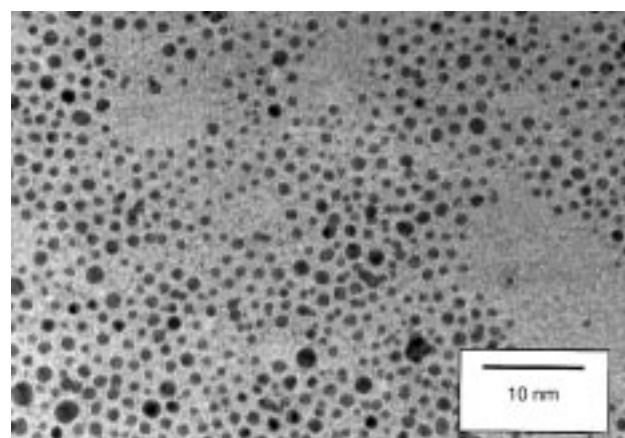
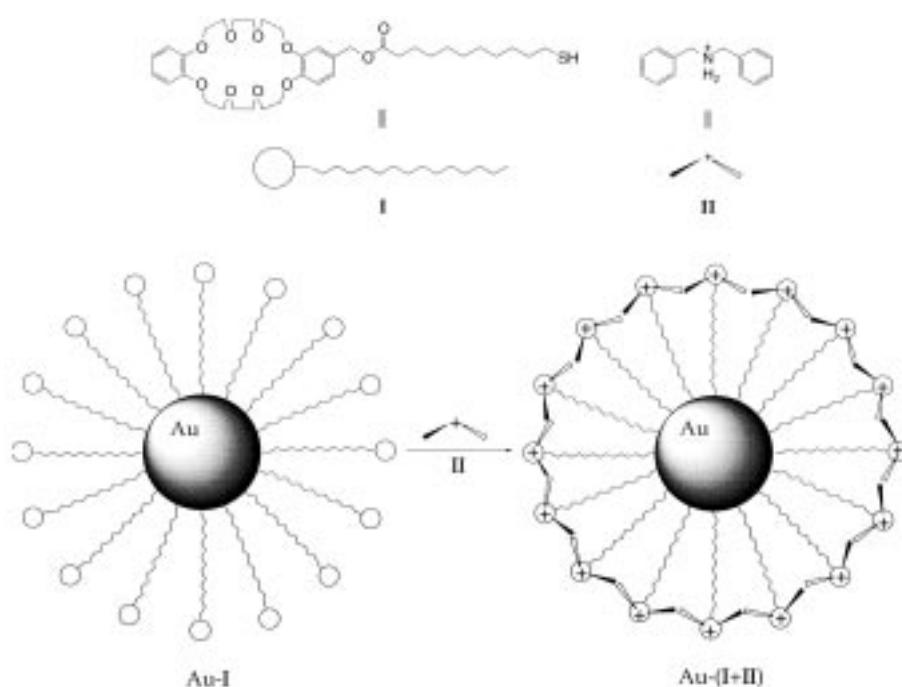


Abbildung 1. TEM-Aufnahme von Gold-Nanokristallen, die durch chemisorbierte monomolekulare Schichten von **I** (Au-**I**) stabilisiert sind.

Daraus folgt rechnerisch,^[28] daß jedes Teilchen **I** ein durchschnittliches Oberflächenareal von 18 \AA^2 einnimmt. Dieser Wert ist kleiner als der für eine monomolekulare Schicht von **I**, die sich an einem planaren Goldsubstrat selbstorganisieren

könnte (21 \AA^2).^[29] Wie zu erwarten war, ist dieser Wert aber erheblich größer als der für ein an der Oberfläche eines Gold-Nanokristalls adsorbiertes Alkanthiolmolekül (16 \AA^2).^[30] Diese Ergebnisse lassen sich durch die extreme Krümmung des Gold-Nanokristalls und die durch die Kronenethereinheit von **I** bedingte sterische Hinderung erklären.

Abbildung 2 zeigt $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **I** und Au-**I** in CDCl_3 . In Lösung treten die Signale der Methylenprotonen in α -, β - und γ -Stellung zum Schwefelatom in **I** bei $\delta = 2.52$ (2H, q), 1.61 (2H, m) bzw. 1.36 (2H, m) auf. Wenn aber **I** an der Oberfläche des Gold-Nanokristalls adsorbiert ist, sind diese Signale so sehr verbreitert, daß das Signal für das α -Methylenproton nicht mehr detektiert wird.^[30] Dagegen sind die Signale der Methylenprotonen in α -, β -



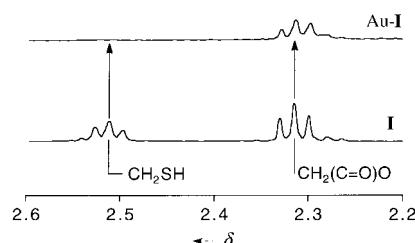


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von freiem **I** und von **Au-I**.

und γ -Stellung zur Oxycarbonylgruppe kaum verbreitert. Demnach ist jedes Molekül **I** in **Au-I** an der Oberfläche des Gold-Nanokristalls adsorbiert. Daraus folgt auch, daß die Bewegungen der Methylengruppen in Nachbarschaft zum Schwefelatom nahe der Oberfläche des Gold-Nanokristalls behindert sind, was an der Krümmung des Nanokristalls liegt. Dies gilt hingegen nicht für die Methylengruppen in Nachbarschaft zur Oxycarbonylgruppe, also in dem Bereich, der dem Lösungsmittel ausgesetzt ist.

Die Vorstufe von **I**, Dibenzo[24]krone-8, erkennt und bindet **II** in CDCl_3 selektiv.^[22-24] Ebenso konnte gezeigt werden, daß **II** unter Bildung eines [2]Pseudorotaxans vom Kronenether umschlossen wird. Daher war anzunehmen, daß auch **I** in CDCl_3 **II** erkennen und binden würde und daß ein ähnlicher Komplex entstehen würde. Um dies zu klären, wurden die ^1H -NMR-Spektren (nicht abgebildet) von **I**, **II** und einer äquimolaren Mischung aus **I** und **II** – (**I** + **II**) – in CDCl_3 aufgenommen. Die Änderungen in den Spektren entsprechen Literaturwerten für eine äquimolare Mischung aus Dibenzo[24]krone-8 und **II**.^[22-24] Außerdem ergab eine Analyse dieser Veränderungen ähnliche Werte für K_a ($2.7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$) und ΔG^0 (-25 kJ mol^{-1}).^[24] Wir schließen also, daß eine äquimolare Mischung aus **I** und **II** sich zu einem [2]Pseudorotaxan selbstorganisiert.^[22-24] Wir nahmen daher an, daß **Au-I** unter ähnlichen Bedingungen **II** erkennen und selektiv binden würde, um einen ähnlichen Komplex zu bilden. Um dies zu überprüfen, wurden die ^1H -NMR-Spektren von **Au-I**, **II** und einer äquimolaren Mischung aus **Au-I** und **II** – **Au-(I + II)** – in CDCl_3 aufgenommen (Abbildung 3).

Der Bereich der Aliphatisignale im Spektrum von **Au-I** (Abbildung 3a) enthält die Signale der α -, β - und γ -OCH₂-Protonen des Dibenzo[24]krone-8-Ringes bei $\delta = 4.14$ (8H, t), 3.92 (8H, t) und 3.83 (8H, s). Im gleichen Bereich des Spektrums von **II** treten die den Methylenprotonen des Dibenzylammoniumions zugeordneten Signale bei $\delta = 4.15$ (4H, t) auf. Im Spektrum von **Au-(I + II)** sind die Signale, die den α -, β - und γ -OCH₂-Protonen der Kronenethereinheit zugeordnet werden, um $\Delta\delta = 0.05$, 0.15 bzw. 0.37 hochfeldverschoben, während die Signale der Methylenprotonen des Dibenzylammoniumions um $\Delta\delta = 0.43$ tieffeldverschoben sind. Im Bereich der Arensignale (Abbildung 3b) tritt das Signal der Brenzcatechinprotonen der Kronenethereinheit von **Au-I** bei $\delta = 6.80$ –6.92 (7H, m) auf, die Signale der Phenyl- und Ammoniumprotonen von **II** bei $\delta = 7.37$ –7.40 (10H, m) und 7.22 (2H, br.s). Bei **Au-(I + II)** sind die Signale der Brenzcatechinprotonen von **Au-I** um $\Delta\delta = 0.1$ hochfeldverschoben, während die der Phenyl- und Ammoniumproto-

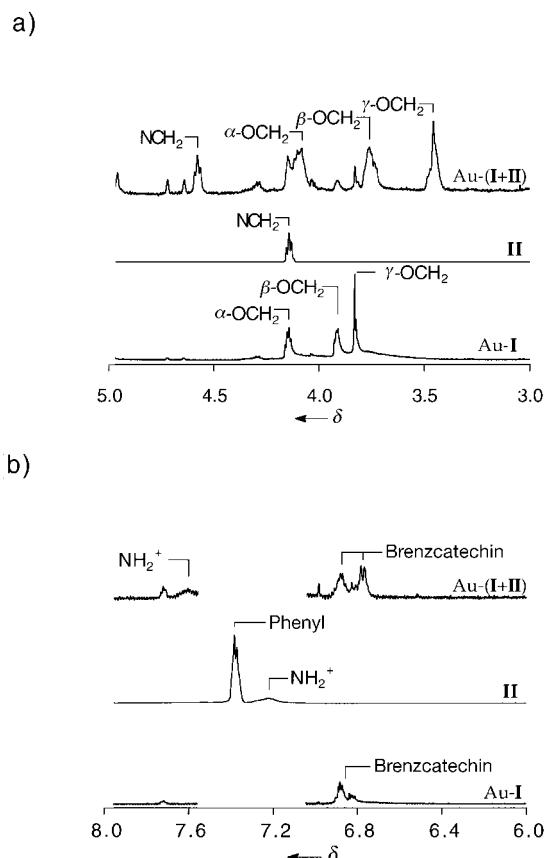


Abbildung 3. Zwei Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **Au-I**, **II** sowie **Au-(I + II)**, einem äquimolaren Gemisch aus **Au-I** und **II**.

nen von **II** um $\Delta\delta = 0.2$ hochfeld- bzw. $\Delta\delta = 0.4$ tieffeldverschoben sind. Die Änderungen in den Spektren entsprechen sowohl den für eine äquimolare Mischung aus Dibenzo[24]krone-8 und **II** angegebenen Werten^[22-24] als auch denen für eine äquimolare Mischung aus **I** und **II**. Daraus kann man schließen, daß eine äquimolare Mischung aus **I** (adsorbiert auf der Oberfläche eines Gold-Nanokristalls) und **II** ein [2]Pseudorotaxan bildet.

Eine quantitative Analyse der in Abbildung 3 gezeigten Spektren ergibt, daß 86 % der Bindungsstellen von Dibenzo[24]krone-8 an der Oberfläche eines jeden Gold-Nanokristalls in **Au-I** von einem Dibenzylammoniumion **II** komplexiert werden. Infolgedessen fällt **Au-(I + II)** aus CDCl_3 innerhalb von drei Stunden aus. Dabei werden bei Zugabe von 10 Vol.-% CD_3CN die ausgefällten Nanokristalle wieder in Dispersion gebracht. Der Anteil der Bindungsstellen von Dibenzo[24]krone-8 auf der Oberfläche eines jeden komplexierten Gold-Nanokristalls in **Au-I** sinkt allerdings auf 45 %. Da die in **I** enthaltenen Bindungsstellen der Kronenethereinheit nicht in Lösung vorliegen, sondern an der Oberfläche eines Gold-Nanokristalls adsorbiert sind, ist eine K_a -Einzelwert-Bestimmung, die auf den nominellen Konzentrationen von **Au-I**, **II** und **Au-(I + II)** beruht, nicht geeignet.^[25] Besser geeignet ist die Erstellung eines Scatchard-Diagramms mit einer $-K_a$ entsprechenden Steigung und einem Achsenabschnitt gleich NK_a [Gl. (1)].^[25, 31]

$$\frac{P}{C} = NK_a - PK_a \quad (1)$$

P ist der Anteil der Kronenether-Bindungsstellen, die ein Kation komplexieren, C die Konzentration des zur Lösung gegebenen **I** und N die Zahl der Kronenether-Bindungsstellen auf jedem Gold-Nanokristall. Das erhaltene Scatchard-Diagramm lässt ein stark nichtlineares Verhalten erkennen (Abbildung 4a). Die bei niedriger Konzentration C erhaltene

Beobachtung überein, daß Au-(**I** + **II**) aus CDCl_3 ausfällt. Unsere Ergebnisse werden es vielleicht ermöglichen, diese Systeme als Modelle für Zell-Wirkstoff-Bindungsstudien oder als In-vivo-Sensoren für solche Wechselwirkungen einsetzen.

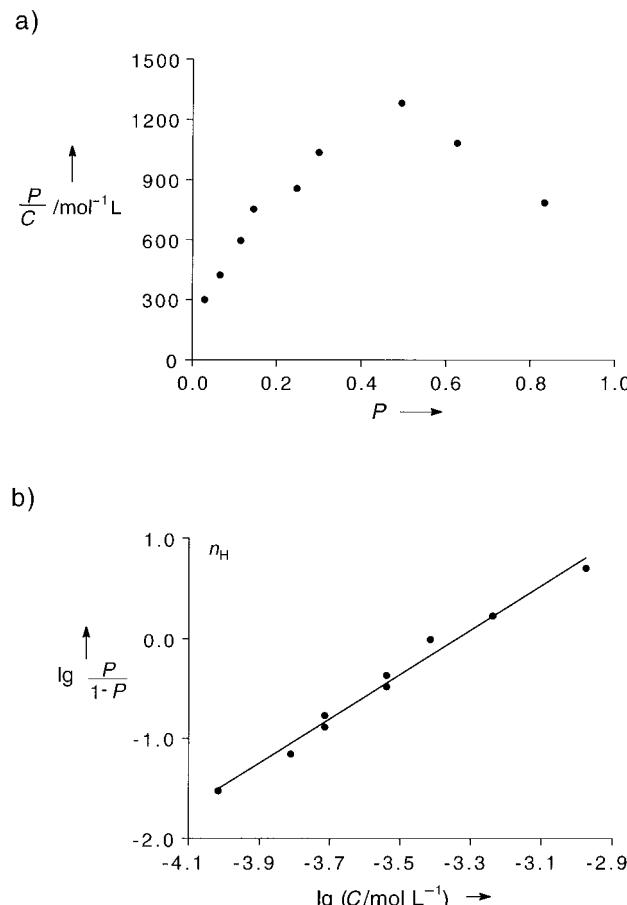


Abbildung 4. a) Scatchard-Diagramm und b) Hill-Diagramm für Au-**I** (0.25–1.00 Äquivalente **II** zugegeben).

positive Steigung weist darauf hin, daß die Zahl der Kronenether-Bindungsstellen, die ein Dibenzylammoniumion gebunden haben, kleiner ist als erwartet. Dies weist wiederum auf eine kooperative Bindungsbildung hin. Unter diesen Bedingungen ist eine Analyse auf der Grundlage eines Hill-Diagramms (Abbildung 4b) notwendig, bei der die Steigung gleich dem Hill-Koeffizienten n_H und der Achsenabschnitt gleich $-n_H \lg(1/K_a)$ [Gl. (2)] ist.^[25, 32] In Übereinstimmung mit der im Scatchard-Diagramm zu erkennenden Nichtlinearität lässt sich aus dem Hill-Diagramm ein Wert von $n_H = 2.21$ (Korrelationskoeffizient $R = 0.991$) ableiten, was die kooperative Bindungsbildung bestätigt.

$$\lg\left(\frac{P}{1-P}\right) = n_H \lg C - n_H \lg\left(\frac{1}{K_a}\right) \quad (2)$$

Die Ursache der positiven Kooperation beruht wahrscheinlich auf einer erhöhten Affinität von **II** zur Oberfläche von Au-**I**, wenn die Oberfläche des Nanokristalls zunehmend polar/hydrophil wird. Diese Annahme stimmt gut mit der

Experimentelles

(2-Formyl)dibenzo[24]kron-8 wurde nach Literaturangaben^[33] hergestellt und zu (2-Hydroxymethyl)dibenzo[24]kron-8^[34] reduziert; dieser Alkohol wurde anschließend mit 11-Sulfanylundecansäure zu **I** gekuppelt.^[35] **II** wurde nach Literaturangaben^[22] hergestellt.

Gold-Nanokristalle, stabilisiert durch chemisorbiertes **I**, wurden in Anlehnung an Brust et al. hergestellt:^[36] HAuCl_4 (0.155 g) in entionisiertem H_2O (15 mL) wurde zu $n\text{Oct}_4\text{NBr}$ (1.101 g) als Phasentransferkatalysator in CDCl_3 (12 mL) gegeben. Die Mischung wurde ca. 10 min heftig gerührt. Zur abgetrennten organischen Phase wurde der Stabilisator (**I**, 0.070 g) in CDCl_3 (4 mL) und das Reduktionsmittel (NaBH_4 , 0.190 g) in H_2O (13 mL) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Gold-Nanokristalle wurden durch Einengen der Reaktionsmischung auf 4 mL und Zugabe von EtOH (300 mL) unter heftigem Rühren ausgefällt. Die ausgefällten Nanokristalle wurden durch Zentrifugieren isoliert, wieder in der ausreichenden Menge CDCl_3 gelöst und nochmals durch Zugabe von EtOH (30 mL) ausgefällt. Durch chemisorbiertes **I** stabilisierte Gold-Nanokristalle Au-**I** wurden durch Zentrifugieren und Trocknen an der Luft gewonnen.

Die ^1H -NMR-Untersuchungen wurden mit Au-**I** und Dispersionen mit einer Teilchenkonzentration von $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ in CDCl_3 durchgeführt, was einer $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösung von adsorbiertem **I** entspricht. Für Untersuchungen von äquimolaren Gemischen aus Au-**I** und **II** wurden jeweils 1.0 mL der obigen Dispersion, zu der ein 30- μL -Aliquot einer $1.35 \times 10^{-2} \text{ M}$ Stammlösung von **II** in CD_3CN zugegeben worden war, verwendet. Dies entspricht einer Endkonzentration von $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ an zugegebener Verbindung. Untersuchungen zur Bindungsbildung von Au-**I** wurden mit einer $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ Dispersion (Teilchenkonzentration) in CDCl_3 und CD_3CN (10 Vol.-%) durchgeführt, was einer $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von adsorbiertem **I** entspricht. Das benötigte Volumen einer $1.35 \times 10^{-2} \text{ M}$ Stammlösung von **II** (entsprechend 0.25–1.00 Äquiv.) wurde zu 0.7 mL der obigen Dispersion hinzugefügt.

Alle ^1H -NMR-Spektren wurden bei 25 °C mit einem Varian-500-FT-Spektrometer aufgenommen. TEM-Aufnahmen wurden auf einem JEOL-2000-FX-Temscan-Gerät (150 keV) mit Proben gemessen, die auf Kohlenstoff-beschichteten Kupfergittern abgeschieden waren.

Eingegangen am 7. Oktober 1998 [Z12503]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1147–1150

Stichwörter: Kronenverbindungen • Nanostrukturen • Pseudorotaxane • Selbstorganisation

- [1] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–936, zit. Lit.
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [3] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690–1693.
- [4] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemeseddine, A. Eychmueller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665–7673.
- [5] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. A. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13904–13910.
- [6] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426–1428.
- [7] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- [8] T. Moritz, K. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemeseddine, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8052–8053.
- [9] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560.

- [10] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.
- [11] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8633–8643.
- [12] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 189–197.
- [13] L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, M.-P. Pilani, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 138–144.
- [14] M. D. Bentzon, J. van Wonterghem, S. Morup, A. Tholen, *Philos. Mag. B* **1989**, *60*, 169–175.
- [15] S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 902–915.
- [16] L. Cusack, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 202–207.
- [17] L. Cusack, R. Rizza, A. Gorelov, D. Fitzmaurice, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 848–851.
- [18] X. Margueretaz, L. Cusack, D. Fitzmaurice in *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications* (Hrsg.: J. H. Fendler), Wiley, New York, **1998**, S. 317–388.
- [19] D. Lawless, S. Kapoor, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10329–10335.
- [20] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–608.
- [21] A. P. Alivisatos, K. P. Johnson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, Jr., P. G. Schultz, *Nature* **1996**, *382*, 609–611.
- [22] P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865–1869.
- [23] P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2001–2004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1869–1871.
- [24] P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709–728.
- [25] A. J. Gibb in *Medicinal Chemistry* (Hrsg.: C. R. Ganellin, S. M. Roberts), Academic Press, London, **1994**, S. 37–60.
- [26] Die angegebenen Werte beruhen auf einer statistischen Analyse der Durchmesser von 200 nanokristallinen Kernen und wurden durch TEM bestimmt (Abbildung 1).
- [27] Die Elementaranalyse von Au-**I** ergab einen organischen Massenanteil von 31.1% (C 19.80, H 2.34, N 0.00). Um das Verhältnis von organischen zu metallischem Anteil zu ermitteln, wurde der Massenanteil von C extrapoliert.
- [28] Die durchschnittliche von **I** besetzte Oberfläche wurde unter Berücksichtigung der Verteilung der Nanokristall-Durchmesser (durch TEM bestimmt) berechnet.
- [29] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389–9401.
- [30] A. Badia, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 359–363.
- [31] D. Colquhoun, *Lectures on Biostatistics*, Clarendon Press, Oxford, **1971**.
- [32] A. V. Hill, *J. Physiol.* **1909**, *39*, 361–365.
- [33] P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344–1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1294–1297.
- [34] Bedingungen: 1 Äquiv. Kronenether, 1,5 Äquiv. LiAlH₄, wasserfreies THF unter N₂, 1,5 h bei RT.
- [35] Bedingungen: 1,0 Äquiv. Säure, 1,2 Äquiv. Dicyclohexylcarbodiimid, wasserfreies CH₂Cl₂, 5 min bei 0 °C, 3 h bei RT.
- [36] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.