

- [1] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* 102 (1990) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 138; Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4592; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *ibid.* 112 (1990) 7638; siehe auch I. Amato, *Sci. News* 138 (1990) 288; Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* 10 (1990) 289 [*Chem. Abstr.* 113 (1990) 190809t].
- [2] G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2003; G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 849; G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 752; G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8458; G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* 24 (1991) 1443; G. R. Newkome, Y. Hu, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 1133.
- [3] G. R. Newkome, G. R. Baker, *Org. Prep. Proced. Int.* 18 (1986) 451; J. Skarzewski, *Tetrahedron* 45 (1989) 4593.
- [4] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, K. J. Theriot, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5552.
- [5] G. R. Newkome, V. K. Gupta, R. W. Griffin, S. Arai, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 5480.
- [6] Von der Firma Aldrich kommerziell erhältlich.
- [7] N. Ono, H. Miyake, A. Kamimura, I. Hamamoto, R. Tamura, A. Kaji, *Tetrahedron* 41 (1985) 4013.
- [8] L. M. Rice, B. S. Sheth, T. B. Zalucky, *J. Pharm. Chem.* 60 (1971) 1760.
- [9] I. Iwashige, H. Saeki, *Chem. Pharm. Bull.* 15 (1967) 1803.
- [10] A. I. Vogel: *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4. Aufl., Longmans, London 1978, S. 478.
- [11] S. Pizey: *Synthetic Reagents*, Vol. 1, Wiley, New York 1974, S. 321–357.
- [12] W. N. Smith, O. F. Beumel, Jr., *Synthesis* 1974, 441.
- [13] C. K. Ingold, L. C. Nickolls, *J. Chem. Soc., Trans.* 1922, 1646.
- [14] ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen erwiesen sich wegen der charakteristischen chemischen Verschiebungen der inneren C-Atome und der erwartungsgemäß längeren T₁-Zeiten [19] der quartären C-Atome als besonders nützlich. Alle Kaskadenverbindungen wurden durch Umkehrphasen-HPLC mit nichtwässrigem Eluenten gereinigt. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. ¹³C-NMR-Zuordnungen wurden aufgrund von berechneten Werten, Signalintensitäten und DEPT-NMR-Experimenten getroffen. Eine fortlaufende Numerierung, ausgehend vom quartären C-Atom, vereinfacht wegen der vorhandenen Molekülsymmetrie, die Beschreibung. Ausgewählte physikalische Daten für 9–13: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 1.10–1.65 (m, 80H), 2.00–2.21 (m, 16H), 3.35 (br. t, 24H), 4.45 (s, 24H), 7.28 (s, 60H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 19.3 (C-4, C-7), 22.8 (C-3, C-8), 23.3 (C-12), 32.4 (C-11), 35.6 (C-2, C-9), 36.4 (C-10), 36.7 (C-1), 71.1 (C-13), 72.6 (C-14), 80.1 (C-5, C-6), 127.2, 127.3, 128.1, 138.4 (C₆H₅); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3080, 3030, 2925, 2860, 1100, 745, 699 cm⁻¹. 10: ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.08–1.32 (m, 112H), 3.37 (t, 24H, J = 6.5 Hz); ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 23.9, 24.1 (C-3, C-8), 27.4 (C-12), 30.8 (C-5, C-6), 31.7, 31.8 (C-4, C-7), 33.6 (C-11), 37.5 (C-10), 37.8, 37.9 (C-2, C-9), 38.1 (C-1), 63.8 (C-13); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3700–3000, 2850, 2920, 1480, 1575, 1065 cm⁻¹. 11: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05–1.70 (m, 300H), 2.00–2.22 (m, 48H), 3.36 (br. t, 72H), 4.43 (s, 72H), 7.27 (s, 180H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.3 (C-13, C-16), 22.8 (C-12, C-17), 23.2 (C-3, C-8, C-21), 29.0 (C-5, C-6), 32.0 (C-4, C-7), 32.3 (C-20), 35.5 (C-11, C-18), 35.8 (C-2, C-9), 36.3 (C-19), 36.4 (C-10), 36.5 (C-1), 71.0 (C-22), 72.6 (C-23), 80.1 (C-14, C-15), 127.2, 127.3, 128.0, 138.3 (C₆H₅); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3080, 3030, 2925, 2860, 1100, 745, 700 cm⁻¹. 12: ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.15–1.87 (m, 400H), 3.50 (t, 72H, J = 6.5 Hz); ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 23.8 (C-3, C-8), 24.7 (C-12, C-17), 27.4 (C-21), 29.5 (C-5, C-6), 30.7, (C-14, C-15), 30.8 (C-4, C-7), 31.6 (C-13, C-16), 33.6 (C-20), 37.5 (C-11, C-18), 37.6 (C-2, C-9), 37.7 (C-1, C-10, C-19), 63.9 (C-22); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3700–3000, 2850, 2920, 1480, 1575, 1065 cm⁻¹. 13: ¹H-NMR (NaOD/D₂O): δ = 1.11–1.70 (m, 328H), 2.05–2.20 (m, 72H); ¹³C-NMR (NaOD/D₂O): δ = 24.9 (C-3, C-8), 25.3 (C-12, C-17), 28.5 (C-5, C-6), 32.1 (C-4, C-7), 32.9, (C-14, C-15), 33.0 (C-13, C-16), 34.8 (C-21), 35.2 (C-20), 38.0 (C-2, C-9), 38.3 (C-11, C-18), 39.2 (C-1, C-10, C-19), 187.4 (C-22); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3400–2700, 2920, 2850, 1715 cm⁻¹.
- [15] Die Alkylierung [12] der entsprechenden Chlor- und Iodderivate erwies sich als ebenso geeignet.
- [16] [8²·3]-Nomenklatur: 8 ist die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den Verzweigungszentren, 2 die der Schichten, und 3 die der Kohlenstoffatome nach dem äußersten Verzweigungszentrum; als Micellanol wird ein Kohlenwasserstoffgerüst mit terminalen Hydroxygruppen bezeichnet.
- [17] H. Irngartinger, W. Reimann, P. Garner, P. Dowd, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3046.
- [18] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 9.
- [19] E. Breitmaier, W. Voelter: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, New York 1987, S. 183–186.

Unimolekulare Micellen**

Von George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker, Mary J. Saunders und Steven H. Grossman

Über die Aggregation von Amphiphilen und die daraus resultierende Micellenchemie gibt es zahlreiche Veröffentlichungen^[1]. Die Struktur von Micellen hängt nicht nur vom molekularen Aufbau des Amphiphils ab, sondern auch von verschiedenen anderen Faktoren, z. B. Temperatur und Konzentration^[2]. Basierend auf Arbeiten von Shinkai et al.^[3] und Menger et al.^[4], die wasserlösliche Calixarene bzw. „Hexapus“ synthetisierten – Verbindungen, die Micelleneigenschaften aufweisen –, schienen unsere Untersuchungen^[5] sowie die anderer Arbeitskreise^[6] zum Design und zur Synthese von Kaskadenpolymeren sehr geeignet zur Kontrolle der molekularen Topologie, Stabilität und der damit verbundenen Micelleneigenschaften. Wir haben das erste, symmetrische, sich in vier Richtungen verzweigende (quaterdirektionale) Alkan-Kaskadenpolymer ([8²·3]-Micellansäure)^[7] dargestellt, welches äquidistant vom zentralen Neopentylkern 36 Carboxyreste enthält. Wegen der unverkennbaren micellenartigen Topologie wurden die Säuregruppierungen zu den entsprechenden Ammonium- und Tetramethylammoniumcarboxylaten **1** bzw. **2** (Abb. 1) umgesetzt, um die Ei-

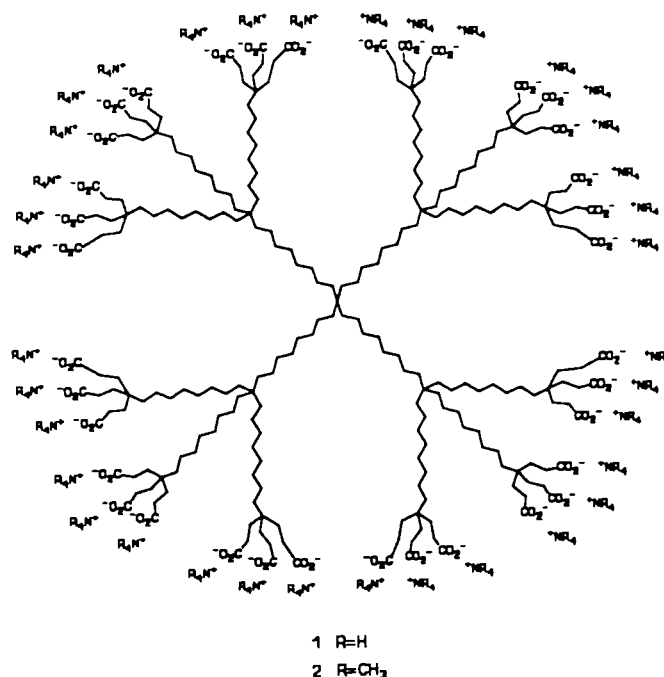


Abb. 1. Zwei Ammoniumsalze eines Zwei-Schichten-Kaskadenpolymers.

[*] Prof. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry
University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)

[**] Chemistry of Micelles, 13. Mitteilung. Die Ergebnisse wurden erstmals vorgetragen (von G.R.N.) auf dem Symposium über „Self-Assembling Structures“ beim 199sten Treffen der American Chemical Society in Boston, MA, USA, April 1990 (Abstracts ORGN 317). Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, und die National Science Foundation sowie das Florida High Technology and Industrial Council gefördert. Wir danken den Professoren J. Rebek, Jr. (MIT), P. S. Russo (LSU) und R. Potter (USF) für wertvolle Diskussionen. – 12. Mitteilung: G. R. Newkome, Y. Hu, M. J. Saunders, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 1133.

enschaften dieser Verbindungen leichter studieren zu können.

Zunächst wurde eine mögliche Aggregation durch Elektronenmikroskopie (EM) an nicht eingefärbten Proben von **1** und **2** überprüft^[8]. Bei Proben von **1** waren Partikel unterschiedlicher Größe vorhanden, wobei die Mehrheit (Monomere) einen Durchmesser von bei 30–50 Å aufwies; daneben gab es größere Aggregate mit ca. 1000 Å Durchmesser. Die Aggregation von **1** schreiben wir intermolekularen H-Brückenbindungen zu, die durch Verdampfen des Solvens auf dem EM-Gitternetz vermehrt gebildet wurden. Sowohl die Größenverteilung als auch das Aussehen der Partikel spiegeln den Konzentrationsanstieg während dieses Verdampfungsprozesses wider. Das Me₄N⁺-Analogon **2** wies keine Aggregationsphänomene auf (Abb. 2); das gesamte

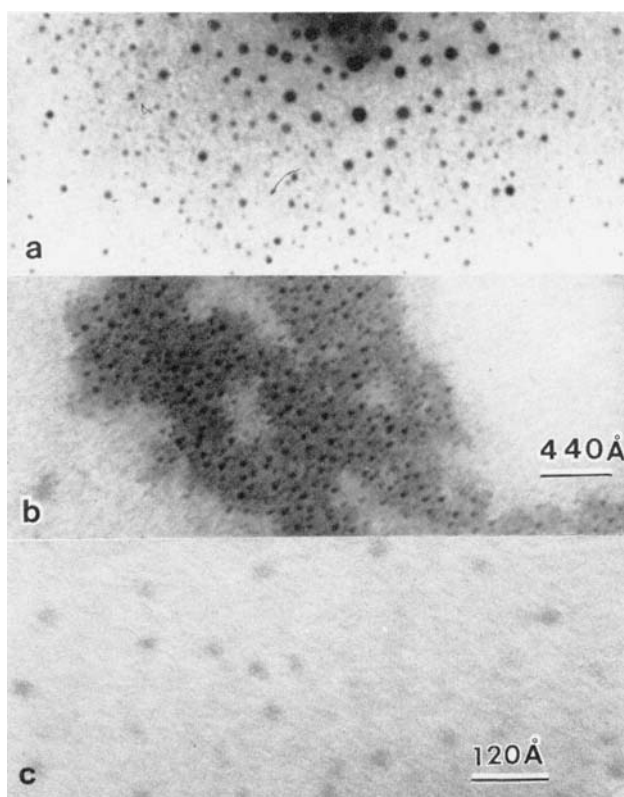


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von **1** (a) und **2** (b, c). Man beachte die Aggregation von **1** nach Verdampfen des Lösungsmittels in (a), wogegen **2** [(b) und (c)] dispergiert bleibt (der dunkle Hintergrund wird von überschüssigem Salz verursacht). Die Endvergrößerung für (a) und (b) beträgt 225.000× für (c) 820.000×.

Blickfeld setzte sich aus einheitlichen Partikeln (30 ± 5 Å) zusammen. Das Me₄N⁺-Ion ist dafür bekannt, daß es die Bildung von H-Brückenbindungen erheblich reduziert^[9]. Während des Verdampfungsprozesses wird eine Aggregation folglich minimiert oder gänzlich vermieden. Die beobachteten Durchmesser sind in Einklang mit den berechneten Werten^[10] (Abb. 3), die ein Minimum bei 30 Å und ein Maximum bei 48 Å aufweisen, was einer kontrahierten bzw. gestreckten Konformation entspricht. Diese Beobachtungen unterstützen die folgenden, aus Spektren erhaltenen Hinweise, daß das Polycarboxylat **2** molekular vorliegt.

Phasenaufgelöste Anisotropiewerte für lipophile Sonden, z. B. Diphenylhexatrien (DPH), in Micellen sind ein Maß für

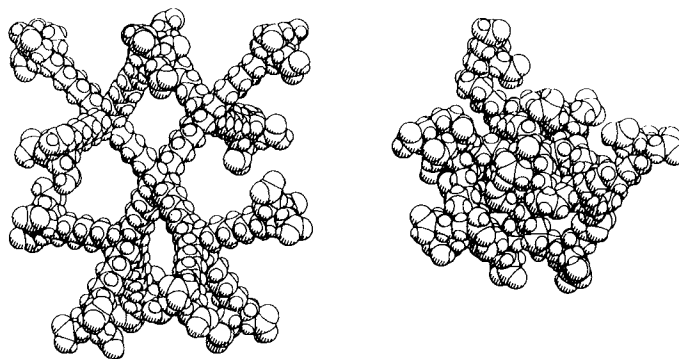


Abb. 3. Idealisierte Darstellung der „36-Carbonsäure“ in der gestreckten (links) und kontrahierten Konformation (rechts).

die interne Rotationsfreiheit^[11]. Als Modelle zur Beschreibung der Daten werden ein isotroper Rotator und ein anisotroper Zweikomponenten-Rotator verwendet, sowie das Modell der eingeschränkten bzw. gehemmten Rotation^[12]. In einem davon unabhängigen Experiment^[13] wurden für die Fluoreszenz-Lebensdauer von DPH in Lösungen von **2** Werte von 1.2 ns (17%) und 6.9 ns (83%) [$\chi^2 = 1.30$] erhalten. Hierfür erwies sich ein Abklinggesetz mit einer Zeitkonstante als ausreichend. Auch Abklinggesetze mit drei diskreten Exponentialtermen und einer Lorentz-Verteilung mit einem Term stellten keine erhebliche Verbesserung gegenüber dem diskreten Abklinggesetz mit zwei Zeitkonstanten dar. Die Anisotropiedaten wurden an Abklinggesetze mit einem Term- (θ_1), zwei Termen ($\theta_1, \theta_2; f_1, f_2$) oder einem Term mit einer gehemmten Anisotropiekomponente (θ_1, r_∞) angepaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Phasenaufgelöste Anisotropiewerte für DPH und Micellanoat **2**. θ ist die Rotationskorrelationszeit, f der Anteil, r_∞ die Anisotropiegrenze für das Modell der gehemmten Rotation und χ^2 basiert auf der Standardabweichung 0.5° für die Phase und 0.005° für das Demodulationsverhältnis. Die Daten entsprechen a) dem Modell eines diskreten Anisotropie-Abklinggesetzes mit einer Zeitkonstante, b) dem Modell eines diskreten Anisotropie-Abklinggesetzes mit zwei Zeitkonstanten und c) dem Modell einer gehemmten Rotation.

	θ_1	f_1	θ_2	f_2	r_∞	χ^2
a	2.90					102.00
b	0.23	0.57	4.67	0.43		2.31
c	2.21				0.018	2.51

Die Werte, die mit dem Zwei-Term-Abklinggesetz erhalten wurden, zeigen, daß sich die DPH-Moleküle vorwiegend in der lipophilen Mikroumgebung der Polycarboxylate befinden. Der schnelle Prozeß könnte von DPH-Molekülen nahe der Oberfläche des Micellanoats herrühren, wahrscheinlicher ist allerdings, daß es sich dabei um DPH handelt, welches nicht im Micellanoat eingeschlossen, sondern noch in der wäßrigen Phase verblieben ist. Die Daten für die differentiellen Phasen und die Demodulationsverhältnisse konnten ebenso gut an ein diskret exponentielles Abklinggesetz mit zwei Termen wie an ein Ein-Term-Abklinggesetz mit gehemmter Rotation angepaßt werden. Das Ausmaß der gehemmten Anisotropie legt nahe, daß eine Einschränkung der Sondenmolekülbewegung zu vernachlässigen ist. Das Modell mit zwei diskreten Zeitkonstanten zeigt, daß zwei unterscheidbare Typen von Rotationsbewegungen auftreten. Die kurze Korrelationszeit erinnert an die Zeitkonstante, die bei

DPH in Mineralöl (0.76) oder Dioleoyl-L- α -phosphatidylcholin(DOPC)-Vesikeln (0.8) oberhalb der Übergangstemperatur bestimmt worden waren^[11]. Ähnlich ist auch die Geschwindigkeit der langsameren Rotation (3.9). Tatsächlich sind sowohl die Lebensdauer als auch die Anisotropie-Abklinggesetze für DPH mit Micellanoat **2** und mit DOPC-Vesikeln auffallend ähnlich^[11]. Dies läßt auf eine zwischen **2** und DPH bestehende Wirt-Gast-Beziehung schließen.

Für Chlortetracyclin (CTC, 5 mM, pH 11)^[14] in einer wäßrigen Lösung von **2** wurde durch Fluoreszenz-Mikroskopie und -Photometrie eine Absorption mit nachfolgender Fluoreszenz (bei 520 nm) nachgewiesen. Wäßrige Lösungen von CTC oder des sphärischen Polymers **2** allein zeigten keine Fluoreszenz. Kombiniert man die beiden, so nimmt die Fluoreszenzintensität mit der Konzentration von **2** linear zu^[15]. Da CTC nur in lipophiler Umgebung fluoresziert^[16], muß eine Wechselwirkung dieser fluoreszierenden Sonde im Innern des Grundgerüsts dieses Kaskadenpolymers stattfinden.

Phenolblau (PB)^[3, 17] und Pinacyanolchlorid (PC)^[4] sind übliche spektrophotometrische Sonden, um Micelleneigenschaften zu untersuchen: PB wird als Indikator für Solvens-eigenschaften eingesetzt (λ_{\max} reicht von 658 nm in Wasser bis zu 552 nm in Cyclohexan) und PC als Sonde für Aggregationsphänomene. Eine tiefviolette Lösung von PB (5.5×10^{-6} M) verfärbte sich durch Zugabe des Micellanoats **1** (3.1×10^{-4} M) nach hellblau. Das UV-Spektrum dieser Lösung wies eine nur geringfügige Frequenzverschiebung ($\Delta\lambda_{\max} = 5$ nm), eine geringere Intensität und eine auffällige Bandenverbreiterung auf.

In Gegenwart von anionischen Micellen verändert sich die Farbe einer wäßrigen PC-Lösung von rosa nach blau^[18]; in Abwesenheit von Amphiphilen absorbieren wäßrige Lösungen von PC (3.9×10^{-6} M) bei 554 und 600 nm (λ_{\max}). In Lösungen von PC (3.9×10^{-6} M) und Natriumdodecylsulfat (NaDS) mit einer Konzentration oberhalb der kritischen Micellkonzentration (CMC) ($> 10^{-2}$ M) werden diese Absorptionen nach 564 und 610 nm verschoben; NaDS-Lösungen mit Konzentrationen $< 10^{-2}$ M zeigen dagegen eine Absorption bei 478 nm. Durch Zugabe des Micellanoats **1** oder **2** (6.8×10^{-4} M bzw. 3.3×10^{-4} M) zu einer wäßrigen Lösung von PC (3.9×10^{-6} M; pH 10.0) wird λ_{\max} nach 610 nm verschoben, wobei die Absorptionsbande intensiver und schmaler wird. In beiden Fällen verschiebt sich diese Absorptionsbande ($\lambda_{\max} = 610$ nm) allmählich (nach $\lambda_{\max} = 600$ nm), wenn die Konzentration einer der beiden Komponenten auf 1.6×10^{-6} M fällt; bei Lösungen unterhalb von 3.9×10^{-7} M treten Absorptionen bei 478 nm auf. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Shinkai et al.^[3] und Menger et al.^[4] überein. Darüber hinaus muß die kritische Micellkonzentration (CMC), falls vorhanden, $< 3.9 \times 10^{-7}$ M sein.

Das UV-Spektrum ($\lambda = 214, 276$ nm) einer wäßrigen Lösung des Micellanoats **2** (2.3×10^{-4} M) mit Naphthalin ($\lambda = 214, 276$ nm; 3:1 H₂O/EtOH) war ein weiterer Beweis für den Einschluß von Molekülen^[4]. Auch ist die Intensität der Absorptionsbande für **2** und Naphthalin bei 276 nm um ca. den Faktor vier größer als für Naphthalin in einem 2:1-Gemisch von Wasser und Ethanol (0.844).

Durch die Wechselwirkung dieser neuen Kaskadenpolymere mit CTC, PC, DPH und Naphthalin wurde gezeigt, daß diese Gastmoleküle in das Innere des lipophilen Grundgerüsts der Micellanoate **1** und **2** aufgenommen werden. Die Wechselwirkung von PC mit **1** und **2** weist auf die Bildung eines 1:1-Komplexes hin. Weiterhin wurde gezeigt, daß das Tetramethylammonium-Salz in basischem Medium nicht aggregiert. Die Befunde lassen darauf schließen, daß diese sphärischen Polymere ($[8^2 \cdot 3]$ -Micellanoate) als Einzelmoleküle^[19] vorliegen, die andere Moleküle in ihr Inneres auf-

nehmen können, und daher als unimolekulare Micellen dienen.

Eingegangen am 2. April 1991 [Z. 4549]

- [1] Übersichtsartikel: H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113.
- [2] a) J. N. Israelachvili, S. Marčelja, R. G. Horn, *Q. Rev. Biophys.* 13 (1980) 121; b) J. N. Israelachvili in V. Degiorgio, M. Corti (Hrsg.): *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, North-Holland, Amsterdam 1985, S. 24; c) D. F. Evans, B. W. Nimham, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 226.
- [3] S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2409.
- [4] F. M. Menger, M. Takeshita, J. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5938.
- [5] a) G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2003; b) G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 849; c) G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc. Commun.* 1986, 752; d) G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8458; e) G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* 24 (1991) 1443.
- [6] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4592; Übersichtsartikel: I. Amato, *Sci. News* 138 (1990) 288; Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* 10 (1990) 289; [*Chem. Abstr.* 113 (1990) 190809]; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* 102 (1990) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 138.
- [7] Synthese: G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 9.
- [8] Die Experimente wurden mit einem Hitachi-H500-Elektronenmikroskop durchgeführt. Um den Kontrast der nicht eingefärbten Proben zu erhöhen, wurde bei 50 kV gearbeitet. Einen Film der Substanzprobe erhielt man, wenn man Formar-beschichtete Gitternetze mit wäßrigen Lösungen von **1** und **2** (Anfangskonzentrationen: 5.9×10^{-7} bzw. 6.1×10^{-6} M) behandelte, welche mit 1 N KOH auf pH 11.8 eingestellt waren, und anschließend das Lösungsmittel verdampfte. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit 100 000- und 240 000-facher Vergrößerung aufgenommen und photographisch auf 225 000 \times und 818 000 \times weiter vergrößert.
- [9] J. Rebek, Jr., persönliche Mitteilung.
- [10] Theoretisch berechnete Durchmesser wurden auf einer Silicon-Graphics-4D50GT-Graphik-Workstation mit der „Quanta molecular modelling“-Software erhalten (Polygen Corporation).
- [11] J. R. Lakowicz, H. Cherek, B. P. Maliwal, E. Gratton, *Biochemistry* 24 (1985) 376.
- [12] Für eine Diskussion dieser Modelle und der zugehörigen Terminologie, siehe J. R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum, New York 1983.
- [13] Phasenaufgelöste Lebensdauern und Anisotropien wurden mit einem SLM-Modell-4800S-Fluoreszenzspektrometer erhalten, das mit zwei Frequenzgeneratoren ausgestattet war, die 200 MHz erreichen konnten. Als Anregungsquelle diente ein Liconix-HeCd-Laser bei 325 nm. Die Emission wurde durch ein Schott-408 nm-cut-Filter gesammelt. Als Standard für die Lebensdauer wurde 1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol (POPOP) (1.32 ns) verwendet. Die Proben wurden während der Datenaufnahme ständig gerührt und die Temperatur wurde mit thermostatisiertem Wasser bei 30°C gehalten. Der Fehler der durch Anpassen der Abklinggesetze (SLM Instrument Software, Urbana, IL, USA) an die experimentellen Daten entsteht, beträgt schätzungsweise 0.005 bei der Demodulation und 0.4° bei der Phasenverschiebung. Jede Probe wurde dreimal bei allen 22 Frequenzen vermessen (3–70 MHz für Lebensdauer- und 10–140 MHz (12 Frequenzen) für Anisotropiebestimmungen). In der zur Aufstellung der Anisotropie-Abklinggesetze verwendeten Minimierung waren entweder eine Lebensdauer und das Anisotropie-Limit (0.38), oder im Falle von DPH beide Größen festgehaltene Parameter. Die Proben wurden durch zehnminütige Ultraschallbehandlung von DPH im Überschuß in einer 1.76×10^{-4} M Lösung von Tetramethylammoniumcarboxylat **2** in Wasser hergestellt. Überschüssiges DPH wurde durch Filtration durch Glaswolle entfernt.
- [14] M. J. Saunders, P. K. Helper, *Planta* 152 (1981) 272.
- [15] **2** wurde sukzessiv mit 5 mM CTC (1.2×10^{-5} bis 5.3×10^{-6} M) verdünnt. Die Fluoreszenz wurde auf einem Nikon-Fluoreszenzmikroskop beobachtet. Die Anregung erfolgte bei $\lambda < 510$ nm. Die Emission (520 nm) wurde mit einem Leitz-MPV-Photometer gemessen.
- [16] A. Caswell, *Int. Rev. Cytol.* 56 (1979) 145.
- [17] L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3214.
- [18] F. M. Menger, C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4698; F. M. Menger, C. A. Littau, *ibid.* 113 (1991) 1451.
- [19] Ursprüngliche Hypothese: G. R. Newkome, V. Gupta, G. R. Baker et al., 189. Treffen der American Chemical Society, Miami, FL, USA, April 1985 (Abstracts ORGN 166).