

des Metalls mit den internen Dienpositionen an<sup>[7]</sup>. Wie die beobachtete C-C-Bindungslängensequenz (lang/kurz/lang) des Butadienliganden ist dies typisch für Dienmetallocene von Elementen der 4. Nebengruppe<sup>[5a, b]</sup>. Das auffälligste Merkmal der Molekülstruktur von **1** ist die Stellung der substituierten Cp-Liganden; sie sind gestaffelt angeordnet, die *tert*-Butylsubstituenten nehmen *trans*-Stellung zueinander ein und befinden sich in den lateralen Sektoren des gewinkelten Metallocens (Abb. 2). Die Vektoren C5–Cp5 und C9–Cp6 sind jeweils um ca. 11° gegenüber den Cp-Ebenen zu der dem Metall abgewandten Seite abgewinkelt. Dies sowie der gegenüber anderen Cp<sub>2</sub>Zr-Komplexen verkleinerte Öffnungswinkel des Metallocengerüstes ( $\theta = 122.5^\circ$ )<sup>[8]</sup> beruht vermutlich auf sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit dem Dienliganden.

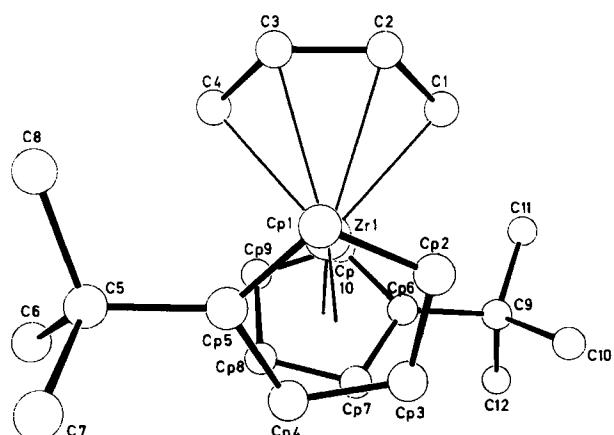


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Es ist anzunehmen, daß bei Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid **2** die **1**-analoge Konformation mit *trans*-ständigen Cp-Substituenten bevorzugt ist<sup>[9]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100.6 MHz) von **2** haben wir jedoch bis –100°C keine Anzeichen für eine Linienverbreiterung durch Ausfrieren dieses Rotameren (C<sub>2</sub>-Symmetrie) in Lösung gefunden<sup>[10]</sup>. Die Wechselwirkung zwischen dem Dienliganden und den Cp-Substituenten in **1** ist demnach vermutlich von entscheidender Bedeutung für die Größe der Barriere der Cp-Rotation.

Eingegangen am 15. November 1984,  
in veränderter Fassung am 14. Januar 1985 [Z 1071]

- [1] a) K. Schlögl, *Top. Stereochem.* 1 (1967) 39; viele neue Arbeiten sind in [2] zitiert; b) ähnlich kleine Werte werden auch für die Cp-Rotation in Verbindungen gewinkelter Metallocene gefunden: D. F. R. Gilson, G. Gomez, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 41.
- [2] a) 1,1',4,4'-Tetra-*tert*-butyluranocen:  $\Delta G_{\text{f},\text{a}}^{\circ}(-70^\circ\text{C}) = 8.3 \text{ kcal/mol}$ ; 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen:  $\Delta G_{\text{f},\text{a}}^{\circ}(-27.5^\circ\text{C}) = 13.1 \text{ kcal/mol}$ ; W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3241; b) vgl. auch: W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 795; J. L. Davidson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 113.
- [3] P. Renaud, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 35, 43; siehe auch: P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121; G. Erker, *ibid.* 17 (1984) 103.
- [4] **1** wurde durch Umsetzung von **2** [3] mit „Butadien-Magnesium“ hergestellt (92% Ausbeute,  $\text{Fp} = 93^\circ\text{C}$ , korrekte Elementaranalyse). Über Details zur Synthese und zu den chemischen Eigenschaften von **1** wird gesondert berichtet. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, –90°C, Bezeichnung entsprechend Abb. 1); Butadien:  $\delta = -0.72$  (H1a),  $-0.39$  (H4a), 3.38 (H1s), 3.15 (H4s), 4.95 (H2), 4.68 (H3); Cp–R (H an Cp1–4, 7–10): 5.46, 5.58, 5.72, 3.84, 4.75, 5.28, 4.42, 4.50; (*t*Bu): 1.07, 1.29. <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, –85°C,  $^1J(\text{CH})$  [Hz] in Klammern); Butadien (C1–C4):  $\delta = 50.8$  (130,

153), 112.32 (157), 112.15 (156), 49.6 (131, 155); Cp–R (Cp1–10): 104.5 (167), 96.5 (168), 109.8 (171), 99.9 (167), 132.8 (–), 125.9 (–), 99.5 (168), 106.1 (166), 91.3 (170), 105.1 (171); (*t*Bu): 32.5 (–), 32.2 (125); 31.5 (–), 31.9 (126). Eine stereospezifische Zuordnung der Resonanzen wurde nicht vorgenommen. Die Zugehörigkeit der Signale 1–4 zu einem Cp-Ring und 7–10 zu dem zweiten gründet sich auf die Nachbarschaft der Protonen und wurde mittels eines 2D-<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-korrierten Spektrums auf die C-Atome übertragen. Röntgen-Strukturanalyse von **1**: P<sub>2</sub>/*n*,  $a = 18.412(3)$ ,  $b = 9.448(2)$ ,  $c = 23.751(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.141(9)^\circ$ ,  $V = 3968.59 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.30 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 8$ , Gesamtzahl der Reflexe: 8952, beobachtete Reflexe: 5869, 415 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0471$ ,  $R_w = 0.0412$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Mittelwerte der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle): Zr–C1 2.335(4), Zr–C2 2.525(8), Zr–C3 2.524(15), Zr–C4 2.332(9), C1–C2 1.425(7), C2–C3 1.385(7), C3–C4 1.423(6) Å; C1–C2–C3 126.0(6), C2–C3–C4 127.0(5), Zr–C1–C2 80.5(3), C3–C4–Zr 80.5(8)°. Fal tungswinkel des Dien-Zr-Gerüstes (C1, Zr, C4/C1, C2, C3, C4) = 68°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

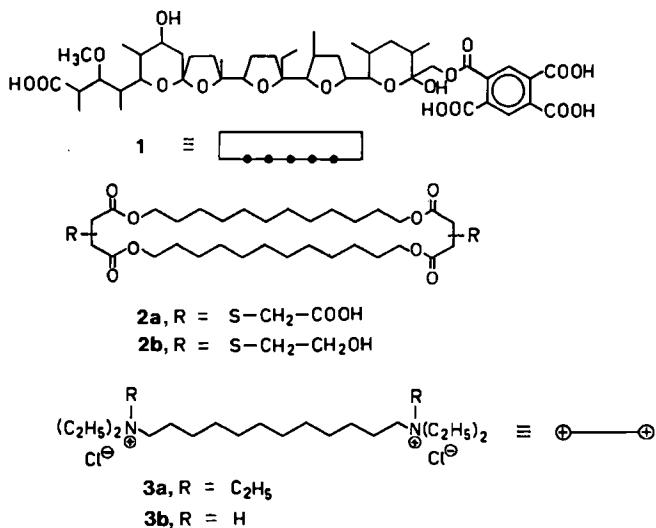
- [5] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3300, 3311; R. Benn, G. Schrotter, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 71; b) G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* 3 (1984) 128; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* im Druck; C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* 4 (1985) 215; c) siehe auch: B. Gautheron, G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C 30.
- [6] (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)bis(*η*-*tert*-butylcyclopentadienyl)hafnium **3** zeigt analoges Verhalten. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, –95°C); Butadien:  $\delta = -0.87$  (H1a),  $-0.54$  (H4a), 3.14 (H1s), 2.92 (H4s), 5.20 (H2), 4.95 (H3); Cp–R (H an Cp1–4, 7–10): 5.23, 5.44, 5.78, 4.06, 4.62, 5.28, 4.48, 4.72; (*t*Bu): 1.12, 1.30. <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, –85°C,  $^1J(\text{CH})$  [Hz] in Klammern); Butadien (C1–C4):  $\delta = 46.4$  (140), 114.66 (152), 114.19 (152), 45.7 (139); Cp–R (Cp1–10): 102.7 (165), 95.2 (168), 111.7 (168), 100.4 (166), 133.1 (–), Cp6 durch Lösungsmittelsignale verdeckt, 99.7 (168), 106.6 (168), 90.5 (170), 104.1 (170); (*t*Bu): 32.6 (–), 31.6 (126), 31.8 (–). Die kristallinen Metallocenkomplexe **3** und **1** sind isomorph.
- [7] G. Erker, K. Kropf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* 2 (1983) 1555.
- [8] a) E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. von R. Schleyer, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5695; zum Problem der Abwinklung von Substituenten an  $\pi$ -Liganden siehe auch: R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansbury, X. Zhang, *Organometallics*, im Druck, zit. Lit. sowie [5b]; b) bei Liganden von geringem Raumbedarf werden für Cp<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub>-Komplexe typische Werte für  $\theta$  von ca. 128 bis 135° gefunden: J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729; P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York 1974, S. 122; zit. Lit.
- [9] Dies wurde für ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> kürzlich durch eine Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen: R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) 149; siehe jedoch: J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6422.
- [10] Gleichtes gilt für ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>.

## Versiegelung und Öffnung porenhaltiger Monoschicht-Vesikelmembranen

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop\*, Ulrich Liman und Hans Hermann David

Kürzlich haben wir über den Kanalbildner Monensin-pyromellitat **1** berichtet, der eine Monoschicht-Vesikelmembran aus **2a** für Lithium-Ionen durchlässig macht; schon etwa zehn Moleküle von **1** reichen aus, um einen Lithiumkanal in einer Vesikel aus etwa 10<sup>5</sup> Molekülen **2a** zu erzeugen<sup>[1]</sup>. Hier berichten wir über die Weiterentwicklung der porösen Vesikel zu einem verschlossenen Gefäß molekularer Dimension (Durchmesser ca. 1000 Å, Wandstärke ca. 25 Å), das durch Ansäuren geöffnet werden kann. Analoge Systeme sind bisher nur von proteinhaltigen Zellmembranen<sup>[2]</sup> und polymeren Vesikel- und Kapselmem-

[\*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dipl.-Chem. U. Liman,  
Dipl.-Chem. H. H. David  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, 1000 Berlin 33



branen mit Einschlüssen von monomeren Disulfiden<sup>[3]</sup> oder mit aufgepropften Polyelektrolyten<sup>[4]</sup> bekannt.

Eine Voraussetzung für das Verschließen der Pore aus dem negativ geladenen Bola-Amphiphil 1 mit den positiv geladenen Bola-Amphiphilen 3a und 3b war die Verwendung einer Membran aus dem *ungeladenen* Bola-Amphiphil 2b. Salzgefüllte Vesikel aus dem Diol 2b mit Poren aus 1 wurden durch Ultrabeschallung von  $10^{-2}$  mmol 2b und  $10^{-4}$  mmol ( $\approx 1.0$  mol-%) 1 in 10 mL 0.03 M LiCl-Lösung hergestellt. Nach Gelfiltration über Sephadryl mit 0.03 M NaCl-Lösung enthielten die Vesikellösungen keine Lithium-Ionen mehr (Tabelle 1). Die porösen Vesikel aus 2b mit 1.0 mol-% 1 sind langzeitstabil<sup>[6]</sup>, während Vesikellösungen ohne 1 schnell trüb werden. Li<sup>+</sup>-durchlässige Membranen aus 2b entstehen nur bei relativ hohen Konzentrationen ( $\geq 1.0$  mol-%) an Porenbildner 1; bei der Membran aus dem negativ geladenen 2a reichen hundertmal kleinere Konzentrationen an 1 aus, um Poren zu erzeugen. Beide Befunde führen wir auf die aggregationsstörende Wirkung der negativen Ladungen von 1 zurück, die nur in einer ungeladenen, nicht aber in einer negativ geladenen Membran zum Tragen kommt.

Wurden  $10^{-3}$  mmol ( $\approx 10$  mol-%) der Bola-Amphiphile 3a oder 3b bei der Beschallung zugegeben, so wurden die in die Vesikel eingeschlossenen Li<sup>+</sup>-Ionen durch Gelfiltration bei pH 7 oder 12.5 nicht entfernt. Die Pore war „versiegelt“. Filtrierte man die mit 3b versiegelte Vesikel aber bei pH 3 über ein Sephadrylgel, so war kein Li<sup>+</sup> mehr nachweisbar. Säuerte man die Lösung nur wenige Sekunden an (pH 3), neutralisierte und chromatographierte dann, so war Li<sup>+</sup> ebenfalls vollständig aus der Vesikel hinausdiffundiert. Analoge Versuche mit dem Bis(tetraalkyl-

Tabelle 1. Li<sup>+</sup>-Konzentration [a] gelfiltrierter Vesikel [b] mit Kanalbildner 1.

[1] [mol-%]	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] Vesikel aus 2a	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] Vesikel aus 2b
0	29	28
0.001	28	—
0.01	0	—
0.1	0	25
1.0	0	0
100	0	0

[a] Durch Atomemissionsspektroskopie ermittelt [1]. [b] 1 mL der Vesikeldispersion ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol in  $3 \cdot 10^{-2}$  M LiCl) wurden auf eine Sephadryl-S-1000-Säule ( $1 \times 20$  cm, 0.03 M NaCl) gegeben. Die 4–6 mL-Faktion enthielt die Vesikel.

Tabelle 2. Li<sup>+</sup>-Konzentration [a] gelfiltrierter [b] Vesikel unterschiedlicher Zusammensetzung [c].

pH-Wert	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] 1.0 mol-% 1	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] 10 mol-% 3b	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] 10 mol-% 3b	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] 1.0 mol-% 1	[Li <sup>+</sup> ] [ppb] 1.0 mol-% 3a
3	0 [d, f]	44 [d]	0 [d]	26 [d]	
7	0 [f]	30	26	24	
12.5	0 [e, f]	—	20 [e]	22 [e]	

[a] Durch Atomemissionsspektroskopie ermittelt [1]. [b] 1 mL der Vesikeldispersion ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol in  $3 \cdot 10^{-2}$  M LiCl) wurden auf eine Sephadryl-S-1000-Säule ( $1 \times 20$  cm, 0.03 M NaCl) gegeben. Die 4–6 mL-Faktion enthielt die Vesikel. [c] Die Komponenten wurden zusammen beschallt und die Vesikeldispersion unmittelbar danach auf die Sephadrylsäule gegeben. [d] 0.058 M NaCl und 0.002 M HCl statt 0.3 M NaCl. [e] 0.03 M NaOH statt NaCl. [f] In die porösen Vesikel konnte fluoreszierendes Pyranin eingeschlossen werden [1].

ammonium)-„Stopfen“ 3a ergaben in keinem Fall eine Freisetzung der Li<sup>+</sup>-Ionen aus dem Vesikelinnenraum (Tabelle 2). 3a ist also ein Stopfen, der nicht wieder entfernt werden kann.

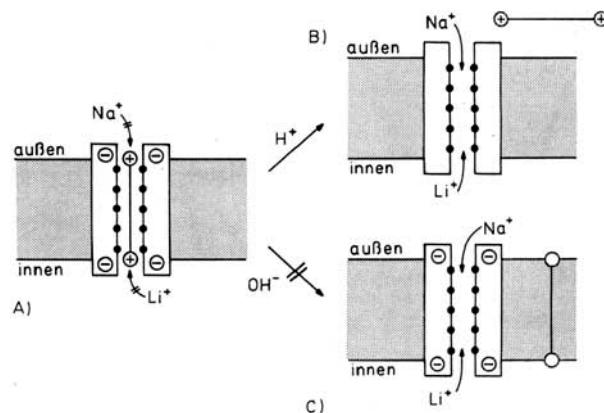


Abb. 1. A) Die Bola-Amphiphile 3a und 3b verschließen die negative Pore aus 1. B) Beim Ansäuern auf pH 3 werden die Carboxylat-Gruppen in 1 neutralisiert, der wasserlösliche Stopfen aus 3b verlässt die Pore. C) Bei einer Neutralisierung der Ammonium-Kopfgruppen von 3b wurde die (reversible) Diffusion des Amins aus der Pore in die hydrophobe Membran erwartet; dies trat nicht ein.

Wir schließen aus den Beobachtungen, daß sich die Fälle A und B des Modells in Abbildung 1 mit dem Diamin 3b verwirklichen lassen; die Öffnung der geschlossenen Pore im Alkalischen (Modell C) funktioniert nicht. Unseres Wissens ist mit der Pore aus 1 und den Stopfen 3a („irreversibel“) und 3b (teilweise „reversibel“) erstmals ein System zugänglich, bei dem eine steuerbare Bildung und Zersetzung von Domänen aus Fremdmolekülen eine Lipidmembran für Ionenströme schließt oder öffnet.

Eingegangen am 26. Oktober 1984,  
ergänzt am 28. Januar 1985 [Z 1049]

- [1] J.-H. Fuhrhop, U. Liman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4643.
- [2] E. Frömler in W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler: *Biophysik*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1982, S. 506 ff.
- [3] R. Büschel, T. Folda, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Suppl.* 6 (1984) 245.
- [4] Y. Okahata, K. Ozaki, T. Saki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 519.
- [5] J.-H. Fuhrhop, J. Mathieu, *Angew. Chem.* 96 (1984) 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 100.
- [6] Die leicht getrübte Vesikellösung von 2b ( $10^{-3}$  M) wurde beim Beschallen in Gegenwart von 1 ( $10^{-5}$  M) klar. Nach drei Tagen war die Lösung unverändert. Nach einigen Wochen fielen die Vesikel aus, konnten aber durch Ultrabeschallung wieder quantitativ gelöst werden.