

Einfluß von Ankerlipiden auf die Homogenität und Mobilität von Lipiddoppelschichten auf trägerfixierten Polymerfilmen

Dierk Beyer, Gunther Elender, Wolfgang Knoll, Martin Kühner, Steffen Maus, Helmut Ringsdorf* und Erich Sackmann

Trägergestützte Doppelschichten von Phospholipiden, erstmals von McConnell et al.^[1] beschrieben, gelten als geeignete Systeme zur Untersuchung inkorporierter Membranproteine und als Basis zum Aufbau von Biosensoren^[2]. Sie ermöglichen die Anwendung einer Vielzahl von Untersuchungsmethoden, die planare Oberflächen erfordern^[3] und meist auf die bisher bekannten Modellmembranen nicht anwendbar sind.

Eine Reihe von Techniken, wie Vesikelfusion, Langmuir-Blodgett-Übertragung und Self-Assembly können auf verschiedensten Oberflächen angewendet werden, um derartige planare Modellmembranen aufzubauen^[4–9]. Dennoch sind solche Systeme keine optimalen Modellmembranen, weil häufig starke Wechselwirkungen der Lipiddoppelschicht mit dem Substrat auftreten^[1, 10–14].

Für den Aufbau von Lipiddoppelschichten auf festen Substraten ist somit ein ausreichender Abstand der Membran vom Substrat wünschenswert. Dies könnte mit einer in Wasser quellbaren kovalent angebundenen Polymerschicht erreicht werden, die – ähnlich dem Cytoskelett von Zellen vergleichbar – unterhalb der Lipiddoppelschicht liegt^[15]. Der schematische Aufbau einer derartigen trägergestützten Doppelschicht als Modell einer Biomembran ist in Abbildung 1 dargestellt.

Der Aufbau derartiger Systeme wirft noch einige Probleme auf. So ist es nach wie vor sehr schwierig, über einen längeren Zeitraum stabile, homogene und dennoch fluide Doppelschichten auf einem Polymerfilm zu erhalten. Wir berichten hier über einen Ansatz, homogene, fluide Lipiddoppelschichten auf hy-

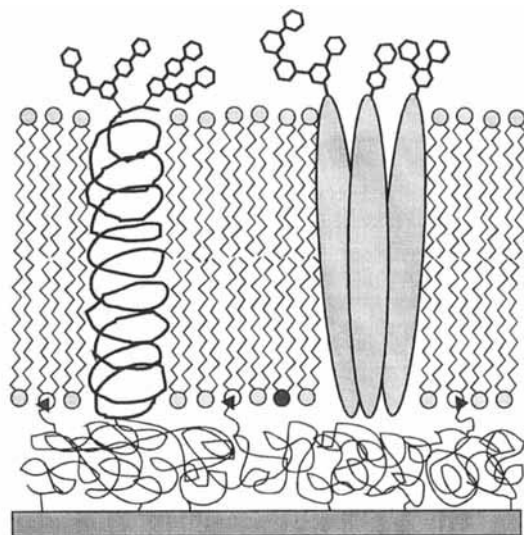


Abb. 1. Schematische Darstellung einer polymerunterstützten Biomembran mit membrandurchspannenden Proteinen.

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. D. Beyer
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/393145

Prof. Dr. W. Knoll, Dipl.-Chem. S. Maus

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Dipl.-Phys. G. Elender, Dipl.-Phys. M. Kühner, Prof. Dr. E. Sackmann

Institut für Biophysik der Technischen Universität München

- [4] Die Aktivität von 1 auf molekularer Ebene beruht sehr wahrscheinlich auf einer Hemmung der Topoisomerase I, siehe z.B. bei: a) W. D. Kingsbury, J. C. Boehm, D. R. Jackas, K. G. Holden, S. M. Hecht, G. Gallagher, M. J. Caranfa, F. L. McCabe, L. F. Faucette, R. K. Johnson, R. P. Hertzberg, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 98; b) E. Kjeldsen, J. Q. Svejstrup, I. I. Gromova, J. Alsner, O. Westergaard, *J. Mol. Biol.* **1992**, 228, 1025; c) F. Jakob, J. Seufert, C. Sarrazin, D. Schneider, J. Kohrlz, H. P. Tony, *Bioch. Biophys. Res. Commun.* **1994**, 199, 531; d) I. Husain, J. L. Mohler, H. F. Seigler, J. M. Besterman, *Cancer Res.* **1994**, 54, 539, zit. Lit.
- [5] Antiretrovirale Aktivität: a) E. Priel, S. D. Showalter, D. G. Blair, *AIDS Res. Hum. Retroviruses* **1991**, 7, 65; b) I. Pendrak, R. Whittrock, W. D. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2912. Regulierung der Proteinsynthese: c) J. L. Janavs, J. C. Florez, M. E. Pierce, J. S. Takahashi, *J. Neurosci.* **1995**, 15 (1), 298.
- [6] Ausführliche Übersichtsartikel zu früheren Synthesen finden sich in Lit. [1]. Neuere Synthesen von (±)-1: a) D. P. Curran, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5863; b) S. Wang, C. A. Coburn, W. G. Bornmann, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 611; c) A. V. Rama Rao, J. S. Yadav, M. Valluri, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3613; d) D. L. Comins, H. Hong, J. K. Saha, J. H. Gao, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5120. Neuere Synthesen oder formale Synthesen von (+)-1: e) D. L. Comins, M. F. Baevsky, H. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10971; f) F. G. Fang, S. P. Xie, M. W. Lowery, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6142; g) S. S. Jew, K. D. Oh, H. J. Kim, J. M. Kim, J. M. Hah, Y. S. Cho, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 1245; h) D. P. Curran, S. B. Ko, H. Josien, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2948, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2683.
- [7] R. Jain, F. Roschangar, M. A. Ciufolini, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3307.
- [8] Aus äquimolaren Mengen 6 und 1bOK.
- [9] Das Michael-Addukt wurde als Diastereomerenmischung von Ring- und Ketentautomeren erhalten.
- [10] Zur Verwendung von adsorbiertem SeO₂: a) T. Ohtsuka, H. Shirahama, T. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1981**, 1703. Ähnliche Oxidationen mit stöchiometrischen Mengen SeO₂ oder auch SeO₂ im Überschuß sind unter anderem beschrieben bei: b) H. H. Otto, O. Rinus, *Arch. Pharm.* **1979**, 312, 548; c) M. Wojcik, Dissertation, Harvard University, 1970.
- [11] A. G. Schultz, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 385.
- [12] J. L. Luche, L. Rodriguez-Hahn, P. Crabbé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 601. Getestete Reduktionsmittel: LiAlH₄ (zerstört das Substrat), DIBAL oder LiBH₄ in THF oder NaBH₄ in ethanolischer Lösung (konkurrierende Reduktion des Chinolinsystems), NaBH₄ in siedendem THF (45% Ausbeute an 11 und überreduzierte Produkte), KBH₄ mit oder ohne [18]Krone-6 sowie Zn(BH₄)₂, jeweils in Gegenwart von oder ohne zugesetztes EtOH (keine Reaktion), LiEt₃BH (Demethoxylierung wahrscheinlich durch Ein-Elektronen-Transfer (SET)).
- [13] Proben von natürlichem 1 wurden von Aldrich bezogen oder uns von Dr. Monroe E. Wall, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, North Carolina, überlassen.
- [14] Die Bildung des Ring-E-Lactons verläuft schnell, das resultierende Zwischenprodukt cyclisiert dagegen langsamer zu 1.
- [15] In einer Stufe aus Propionanilid durch die Meth-Cohn-Chinolin-Synthese: O. Meth-Cohn, B. Narine, B. Tarnowski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1981**, 1537.
- [16] Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8742.
- [17] Die Methanolyse wird am besten unter sauren Bedingungen durchgeführt.
- [18] E. J. Corey, G. T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5654.
- [19] Siehe bei Z. Cohen, H. Varkony, E. Keinan, Y. Mazur in *Organic Syntheses Collective Volume VI*, Wiley, New York, **1988**, S. 43. Wie es scheint, sind bislang keine Hydroxylierungen von Malonaten mit Ozon beschrieben worden.
- [20] Eine MOM-Schutzgruppe fördert eine hohe Enantioselektivität und eine hohe Hydrolysegeschwindigkeit, siehe auch bei: M. Luyten, S. Müller, B. Herzog, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1250.
- [21] Siehe bei a) R. Azerad, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 17; b) E. Santaniello, P. Ferraboschi, P. Grisenti, A. Manzocchi, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1071; c) M. Ohno, M. Otsuka, *Org. React.* **1989**, 37, 1. Maximale Enantioselektivität erreicht man bei Durchführung der Reaktion in 25proz. wäßriger DMSO-Lösung bei 35°C; d) M. A. C. Andrade, F. A. C. Andrade, R. S. Phillips, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1991**, 1, 373.
- [22] Bestimmt durch den Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Amide aus racemischem und scalemischem 17 und (S)-(-)-α-Methylbenzylamin. Die Bildung der Amide erfolgt am besten mit dem Mukaiyama-Reagens [23].
- [23] T. Mukaiyama, M. Usui, E. Shimada, K. Saigo, *Chem. Lett.* **1975**, 1045. Das DCC-Verfahren liefert hier nur schlechte Resultate.
- [24] ent-5 ist leicht aus 17 durch Reaktion mit Et₃NLi im Überschuß (Methylester-Diethylamid-Austausch), Veresterung (CH₃N₂, 63% über zwei Stufen) und DIBAL-Reduktion (100%) zugänglich. Aus ent-5 wurde biologisch inaktives ent-1 wie im Text beschrieben erhalten, wodurch auch die absolute Konfiguration von 5 bestätigt wurde.

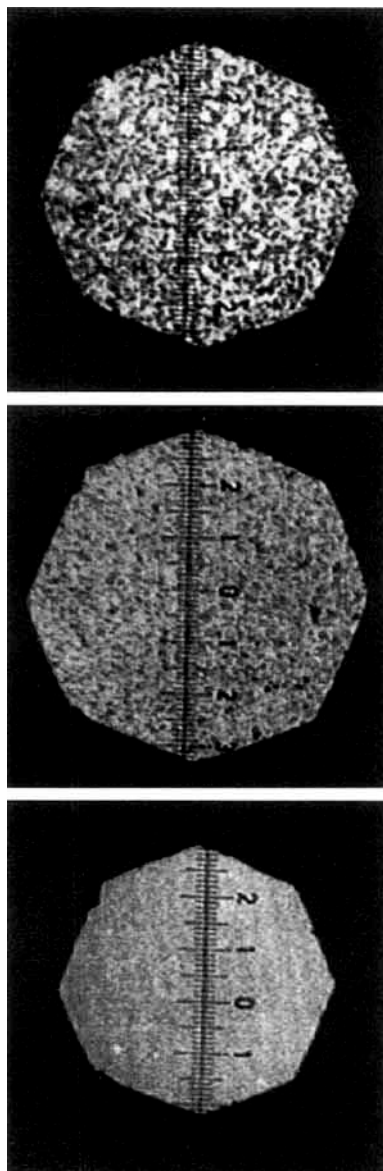


Abb. 4. Oben: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Lipiddoppelschicht von DMPC 4 ohne Einmischung von Ankerlipid in die dem Substrat zugewandte Monoschicht. Mitte: Aufnahme einer Lipiddoppelschicht von DMPC mit Einmischung von 20 Mol-% Myristinsäure in die dem Substrat zugewandte Monoschicht. Unten: Aufnahme einer trägerfixierten Lipiddoppelschicht von DMPC mit Einmischung von 20 Mol-% Ankerlipid 5 in die dem Substrat zugewandte Monoschicht (Abstand der beschrifteten Linien: 13 μm , $T = 25^\circ\text{C}$).

schicht ist stark reduziert. Dieser Effekt kann durch eine ionische Wechselwirkung zwischen der Myristinsäure und den freien Aminogruppen des Polymersubstrats bedingt sein, was zu einer lockeren Fixierung dieser Lipide an der Polymerschicht führt.

Die Einmischung von 20 Mol-% des gegenüber Aminogruppen reaktiven Myristinsäure-*N*-succinimidoesters 5 statt der reinen Myristinsäure in die untere (dem Substrat zugewandte) Monoschicht führt zur partiell kovalenten Fixierung der dem Substrat zugewandten Lipidmonoschicht. Die hierauf aufgebaute Doppelschicht zeigt eine homogene Fluoreszenz (Abb. 4, unten) und keine erkennbaren Entmischungsercheinungen der Lipide. Das Fluoreszenzbild dieser polymergestützten Lipiddoppelschicht wurde zeitlich verfolgt und zeigte auch nach mehreren Tagen keine Veränderung.

Messungen der lateralen Diffusion des Fluoreszenzfarbstoffes 6 in der dem Substrat zugewandten Monoschicht der Lipidmembran wurde mit der FRAP-Technik (FRAP = Fluorescence Recovery

after Photobleaching)^[21] bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt. Diese Messungen zeigen die Abhängigkeit der Diffusionskonstante des Farbstoffes 6 in Abhängigkeit von der Einmischung des Ankerlipids. Für eine nach der beschriebenen Methode präparierte polymerunterstützte Lipiddoppelschicht ohne Beimischung von Ankerlipid oder Myristinsäure wurde eine Diffusionskonstante von $3.12 \pm 0.3 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ gemessen^[22]. Dagegen beträgt der nach Einmischung von 20 Mol-% Myristinsäure (ionische Fixierung) beobachtete Wert nur noch $2.4 \pm 0.3 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Die Diffusionskonstante einer analog präparierten Lipiddoppelschicht mit Einmischung von 20 Mol-% Ankerlipid liegt schließlich mit $1.3 \pm 0.06 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ nochmals

deutlich niedriger als die der Doppelschicht ohne Ankerlipid und die der Doppelschicht mit Myristinsäure. Eine Doppelschicht von DMPC auf einem hydrophilen, nicht polymerbeschichteten Glassubstrat zeigt eine Diffusionskonstante von $\sim 4 \pm 0.3 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ^[11, 21].

Diese Unterschiede sind ein weiterer Hinweis auf kovalente Anbindung eines Teils der Ankerlipide an den Polymerfilm auf dem Glassubstrat: Durch die kovalente Anbindung, die die Farbstoffmoleküle zwingt, um die Bindungsstellen „herumzudiffundieren“ wird die mit FRAP gemessene makroskopische Diffusionskonstante noch stärker erniedrigt als alleine durch die Änderung der Membranviskosität bei veränderter Membranzusammensetzung. Die Fluidität der Doppelschicht bleibt dennoch gewahrt.

Der hier beschriebene Ansatz ermöglicht die Präparation homogener, fluider und dennoch über einen längeren Zeitraum unter dem Fluoreszenzmikroskop stabiler polymerunterstützter Lipiddoppelschichten („Tethered Supported Bilayers“) auf festen planaren Substraten. Derartige „verankerte“ Lipiddoppelschichten sollten aufgrund der „Entkopplung“ der Lipiddoppelschicht von dem Substrat besser für die Untersuchung membrandurchspannender Proteine geeignet sein – eventuelle Wechselwirkungen mit dem Substrat, die die Konformation der Proteine beeinträchtigen und damit deren Funktion stören können^[14], werden durch den in Wasser quellbaren Polymerfilm reduziert.

Experimentelles

Das Polymer IAP 1 wurde nach einer Vorschrift von Mormann et al. [16] synthetisiert.

Synthese des Ankerlipids 5: 5.6 g (24.5 mmol) Myristinsäure und 3.52 g (30.7 mmol) *N*-Hydroxysuccinimid werden in einer Chloroform/Aceton-Mischung (180 mL, Volumenverhältnis 9:1) bei Raumtemperatur vorgelegt und mit einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator versetzt. Die Lösung wird mit Argon gespült und auf 0°C gekühlt. Zur gerührten Vorlage werden dann 3.09 g (15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, gelöst in ca. 10 mL Chloroform, zuge tropft. Anschließend wird eine weitere Stunde bei 0°C und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Zur endgültigen Reinigung wird eine flashchromatographische Trennung über neutralem Al_2O_3 (Laufmittel CHCl_3) durchgeführt. Es wurden 6.6 g (82%) des Lipids erhalten. Schmp. 80.5°C ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 2.85$ (s, 4H; $\text{OC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 2.58 (t, 2H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.71 (m, 2H; $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.24 (m, 20H; $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 0.85 (t, 3H; $-\text{CH}_3$).

Adsorption und Umsetzung des Polymers: Das gereinigte und anschließend silanisierete Substrat wird 4 h in eine 2.2×10^{-3} molare Lösung des Polymers IAP in $\text{DMF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:9) gestellt. Anschließend wird mehrmals mit $\text{DMF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:9) gespült und das Substrat in einer 0.5 molaren Lösung vom α,ω -Diamin 3 in CH_2Cl_2 12 h umgesetzt. Anschließend wird je dreimal mit CH_2Cl_2 , Methanol, Wasser und wieder Methanol gespült. Die Träger werden dann im Vakuum getrocknet.

Übertragung der Lipiddoppelschichten: Die Doppelschichten wurden mit Hilfe der Langmuir-Blodgett- und der Langmuir-Schäfer-Technik bei $T = 25^\circ\text{C}$ und einem Lateraldruck von 30 mNm^{-1} auf einer Filmwaage (Eigenbau) erstellt. In allen Fällen wurde ein vollständiger Übertrag beobachtet. Die zweite Lipidschicht wurde mit Durchdrücken des Trägers durch einen auf 30 mNm^{-1} komprimierten reinen DMPC-Monolayer auf einen in der Subphase versenkten Hohlsliffobjektträger erstellt.

Eingegangen am 21. November 1995,
veränderte Fassung am 4. März 1996 [Z 8575]

Stichworte: Biomembranen · Fluoreszenz · Lipiddoppelschicht · Polymerfilme

- [1] L. K. Tamm, H. M. McConnel, *Biophys. J.* **1985**, 47, 105.
- [2] W. Müller, H. Ringsdorf, E. Rump, G. Wildburg, X. Zhang, L. Angermaier, W. Knoll, M. Liley, J. Spinke, *Science* **1992**, 262, 1706–1708.
- [3] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, San Diego, **1991**.
- [4] E. Kalb, S. Frey, L. K. Tamm, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, 1103, 307.
- [5] J. Spinke, J. Yang, H. Wolf, M. Liley, H. Ringsdorf, W. Knoll, *Biophys. J.* **1992**, 63, 1667.
- [6] H. T. Tien, Z. Salamon, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1989**, 22, 211.

- [7] C. Duschl, M. Liley, G. Corradin, H. Vogel, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 1229.
 [8] P. A. Ohlsson, P.-A. Gustafson, G. Puu, G. Olofsson, A. Sellström in *Progress in Membrane Biotechnology* (Hrsg.: J. C. Gomez-Fernandez, D. Chapman, L. Packer), Birkhäuser, Basel, **1991**, S. 279.
 [9] R. Naumann, A. Jonczyk, R. Kopp, J. van Esch, H. Ringsdorf, W. Knoll, P. Gräber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2056.
 [10] H. M. McConnell, T. H. Watts, R. M. Weis, A. A. Brian, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, *864*, 95.
 [11] L. K. Tamm, *Biochemistry* **1988**, *27*, 1450.
 [12] R. Merkel, E. Sackmann, E. Evans, *J. Phys. (Paris)* **1989**, *50*, 1535.
 [13] M. Kühner, R. Tampé, E. Sackmann, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 217.
 [14] N. Thompson, C. Poglitsch, M. Timbs, M. Pisarchick, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 567.
 [15] E. Sackmann, *Science* **1996**, *271*, 43; C. Erdelen, L. Häussling, R. Naumann, H. Ringsdorf, H. Wolf, J. Yang, M. Liley, J. Spinke, W. Knoll, *Langmuir* **1994**, *10*, 1246.
 [16] W. Mormann, K. Schmalz, *Macromolecules* **1994**, *147*, 103.
 [17] FT-IR-Spektren wurden in streifendem Einfall bei einem Einfallswinkel von 80° auf einem Nicolet-5DXC-Spektrometer aufgenommen. Als reflektierende Schicht diente eine Schicht von 80 nm Silber und 14 nm SiO₂ für die Silanisierung.
 [18] G. Elender, E. Sackmann, *J. Phys. II* **1994**, *4*, 455.
 [19] Diese Schichtdicke wurde ellipsometrisch im trockenen Zustand gegen Luft nach der in Lit. [18] beschriebenen Methode mit einem Brechungsindex von $n = 1.506$ ermittelt.
 [20] Die Messungen der Kontaktwinkel wurden nach der dynamischen Methode mit einem Krüss-G-1-Kontaktwinkelmikroskop durchgeführt.
 [21] O. Axelrod, D. E. Kappel, J. Schlessinger, E. Elson, W. W. Webb, *Biophys. J.* **1976**, *16*, 1055.
 [22] Die Diffusionsmessungen mit FRAP wurden mit einer in Lit. [12, 13] beschriebenen Apparatur bei $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Werte für die Fluoreszenzerholung betragen zwischen 0.95 und 0.98. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens findet sich in Lit. [21].

Ein kubisches, (3,4)-verknüpftes Netz mit großen Hohlräumen in solvatisiertem $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ (tpt = 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin)**

Brendan F. Abrahams, Stuart R. Batten, Hasan Hamit, Bernard F. Hoskins und Richard Robson*

Frühe Forschungsarbeiten ergaben, daß der einfache, trigonale Ligand 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) Koordinationspolymere mit vielfältigen Strukturen bilden kann; die heute bekannten Beispiele weisen hohe Symmetrien, ungewöhnliche Topologien und wegen der Größe und der Steifheit des Liganden große Zwischenräume im Gerüst auf. Der Quecksilber(II)-Komplex $[\text{Hg}(\text{tpt})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ hat eine hochsymmetrische kubische Struktur aus einem neuartigen, (6,3)-verknüpften Netz mit geräumigen, miteinander verknüpften Hohlräumen, die große Mengen ungewöhnlich wohlgeordneter Lösungsmittelmoleküle und Anionen einschließen^[1].

Das ebenfalls kubische Cyano-Zink-Derivat $[\text{Zn}_3(\text{tpt})_2(\text{CN})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L}$ (L = Lösungsmittel) besteht aus zwei unendlichen Netzen mit bisher unbekannter Topographie, die sich gegenseitig so durchdringen, daß sich außergewöhnlich große, aber völlig abgeschlossene Kammern ergeben, die jeweils etwa zwanzig Lösungsmittelmoleküle (z.B. $18\text{CHCl}_3 + 4\text{CH}_3\text{OH}$ oder $9\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 + 9\text{CH}_3\text{OH}$) aufnehmen können. Es handelt

sich also im wesentlichen um winzige Flüssigkeitströpfchen, die in mikroskopische Zellen eingesperrt sind^[2]. Ein ebenfalls kubisches Zink-Hexafluorosilicat-Derivat besteht aus sich mehrfach durchdringenden, enantiomorphen (10,3)a-Netzen^[3]. Kürzlich berichteten Moore et al. über einen anderen Typ eines (10,3)-Netzes, Wells (10,3)b-Netz, in einem Koordinationspolymer aus Ag^+ und dem verwandten trigonalen Baustein 1,3,5-Tris(4-ethinylbenzonitril)benzol^[4]. Wir berichten hier über ein weiteres hochsymmetrisches Koordinationspolymer des tpt-Liganden, das aus zwei unabhängigen und sich gegenseitig durchdringenden kubischen Netzen besteht und große, lösungsmittelgefüllte Hohlräume aufweist.

Die Diffusion einer Acetonitrillösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ in eine tpt-Lösung in Chloroform/1,1,2,2-Tetrachlorethan lieferte dunkelrote, fast schwarze Kristalle des solvatisierten $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$, dessen Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 110 K bestimmt wurde. Alle tpt-Einheiten sind äquivalent und koordinieren je drei Kupferatome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit der Kantenlänge $12.898(3)\text{Å}$. Auch alle Kupferzentren sind äquivalent und durch vier tpt-Pyridindonoren verzerrt tetraedrisch koordiniert (N-Cu-N $111.0(3)$ und $106.4(5)^\circ$). Dadurch entsteht ein unendliches, (3,4)-verknüpftes dreidimensionales Netz mit $(6^3)_4(6^28^4)_3$ -Topologie^[5]. Ein auffälliges, sich wiederholendes Strukturmotiv ist der aus sechs Kupferzentren bestehende regelmäßige Oktaeder mit tpt-Einheiten auf jeder zweiten Dreiecksfläche. Diese oktaedrischen Kammern sind sehr groß: Die diametral gegenüberliegenden Kupferatome sind $18.241(4)\text{Å}$ (eine Elementarzellenlänge) voneinander getrennt. Jedes Kupferatom gehört zu zwei solchen Einheiten (Abb. 1). Die tpt-Einheiten

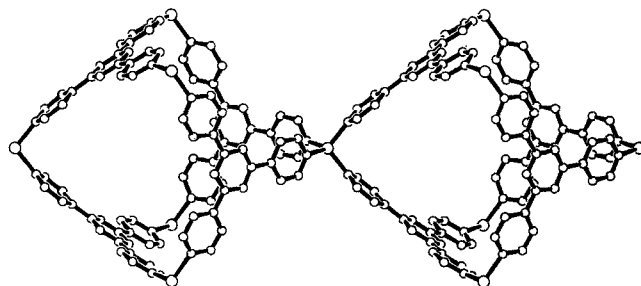


Abb. 1. Zwei benachbarte Kammern in der Struktur von $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}$. Jede Kammer besteht aus sechs Cu^I -Zentren (größere Kreise) an den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders und tpt-Einheiten, die jede zweite Dreiecksfläche besetzen. Kleinere Kreise symbolisieren C und N. Cu-N $2.014(9)\text{Å}$.

sind deutlich vom Zentrum des Hohlraums weggebogen, wodurch die Koordinationsgeometrie der Kupferatome dem Tetraeder näher kommt. Diese Kammern kann man sich als von Adamantankäfigen eines Diamantnetzes abgeleitet vorstellen, in dem die vier 3-verknüpfenden Zentren der Adamantaneinheit durch vier trigonale Knoten ersetzt sind.

Jede Kammer ist über ihre sechs Kupferecken mit sechs anderen verknüpft, deren Zentren oktaedrisch um die erste Kammer angeordnet sind. Dadurch entsteht eine unendliche kubische Anordnung von Kammern (Abb. 2). Im Zentrum jedes Kubus aus acht Kammern ist ein Hohlraum, der hinsichtlich Größe, Form und chemischen Eigenschaften geeignet ist, eine Kammer aufzunehmen, die zu einem zweiten, völlig unabhängigen, aber gleichen, unendlichen Netz gehört. Eine schematische Darstellung der beiden unabhängigen, sich gegenseitig durchdringenden Netze ist in Abbildung 3 gezeigt.

Dabei dringt kein Gerüst in die oktaedrischen Kammern des anderen ein, so daß die Struktur insgesamt sehr geräumig bleibt.

[*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, Dr. B. F. Hoskins School of Chemistry, University of Melbourne Parkville, Victoria 3052 (Australien) Telefax: Int. + 347/5180 E-mail: richard_robson@muwayf.unimelb.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council unterstützt. Wir danken Dr. K. Nugent, School of Physics, University of Melbourne, für die Messung des UV/Vis-Spektrums.