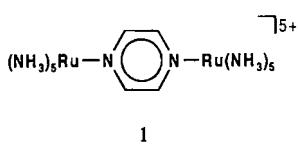


## Ligandengestützte Kopplung metallorganischer Reaktionszentren\*\*

Wolfgang Kaim,\* Ralf Reinhardt und Jan Fiedler

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Die durch verbrückende Moleküle ermöglichte elektronische Kopplung reversibler Elektronentransferprozesse an einzelnen Redoxzentren hat eine zentrale Rolle für das Verständnis von intra- und intermolekularer Elektronentransferreaktivität gespielt.<sup>[1]</sup> Ausgehend von einfachen Modellen wie dem gemischtvalenten Creutz-Taube-Ion **1**<sup>[1b, c, 2]</sup> als einem Prototyp



für entarteten Elektronentransfer zwischen zwei nicht direkt verbundenen Metallionen sind die mechanistischen Konzepte für die ligandengestützte „Kommunikation“ zwischen zwei oder mehr elektronentransferaktiven Metallzentren theoretisch und experimentell sehr verfeinert worden. Dies betrifft sowohl kleinere Moleküle als auch biologische Systeme.<sup>[1a]</sup>

Ein gängiges Maß zur Quantifizierung der Metall-Metall-Wechselwirkung<sup>[1c]</sup> in Komplexen wie **1** ist die Komproportionsierungskonstante  $K_c$ , die durch die Gleichungen (1) und (2)

$$K_c = [\text{Int}]^2 / [\text{Ox}] \times [\text{Red}] = 10^{\Delta E / 59 \text{ mV}} \quad (1)$$

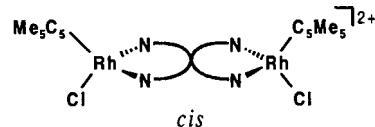
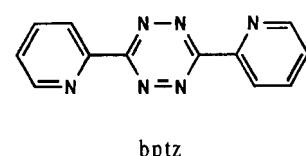
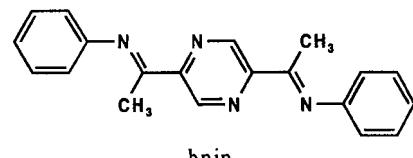
$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] \rightleftharpoons 2[\text{Int}] \quad (2)$$

definiert ist (Int: gemischtvalente Zwischenstufe). Für chemische Anwendungen, z. B. im Hinblick auf synthetische Umwandlungen oder gar eine Mehrelektronenkatalyse, wäre es jedoch wünschenswerter, „Redox-Reaktivitäten“ statt reiner Elektronentransferprozesse zu koppeln. Zu den über einfachen Elektronentransfer hinausgehenden Redoxreaktionen gehören die gut verstandenen „zusammengesetzten“ Mechanismen<sup>[3]</sup> vom EC-Typ: Ein elementarer chemischer Schritt (C), z. B. eine Dissoziation, folgt einem Elektronentransfer (E); die dabei entstandene Verbindung kann schließlich über einen weiteren EC-Schritt zum Ausgangsmaterial zurückreagieren. Zusammengesetzte Vorgänge wie EC oder auch ECE (eine Zweielektronenvariante) sind von großer Bedeutung für die metallorganische Chemie und Katalysen, z. B. als Bestandteile von Reaktionssquenzen, die oxidative Additions- und reduktive Eliminierungs-schritte enthalten.<sup>[3]</sup>

Ein etablierter reversibler ECE-Prozeß,<sup>[4]</sup> der über Rh<sup>III</sup>- und koordinativ ungesättigte Rh<sup>I</sup>-Spezies verläuft, wird seit einigen Jahren für die katalysierte Übertragung von Hydridäquivalent auf Elektrophile wie H<sup>+</sup>, NAD<sup>+</sup> oder Formiat verwendet.<sup>[4a, 5]</sup> Ein einzelnes, an  $\alpha$ -Diimin-Liganden wie etwa 2,2'-Bipyridin oder 1,4-Diaza-1,3-butadiene<sup>[4d, 6a]</sup> gebundenes {Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>+</sup>Cl}-Fragment (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) reagiert in einem ECE-Prozeß, wobei

auf die primäre Einelektronenaufnahme eine rasche Chlorid-abspaltung als chemischer Schritt und darauf eine weitere Elektronenanlagerung folgt. Die Reaktion liefert intensiv farbige, neutrale „Rh<sup>I</sup>“-Verbindungen, die bei wesentlich weniger negativem Potential reoxidierbar sind und danach den zusätzlichen Liganden wieder binden.<sup>[4]</sup> Im Katalysecyclus kann die aktive Cp<sup>\*</sup>Rh- $\alpha$ -Diimin-Spezies ein Proton oxidativ addieren unter Bildung der essentiellen, reaktiven Hydridzwischenstufe [Cp<sup>\*</sup>RhH( $\alpha$ -Diimin)]<sup>+</sup>.<sup>[4a, b, 5]</sup> Bei den weniger reaktiven Iridiumanaloga können Zwischenstufen isoliert und teilweise auch strukturell charakterisiert werden.<sup>[6]</sup>

In einem ersten Ansatz, die Kopplung von Elektronentransferzentren über konjugierte Brückenliganden auf eine entsprechende Kopplung von Redoxreaktionszentren zu erweitern, haben wir die symmetrischen Zweikernverbindungen<sup>[7]</sup> [Cp<sup>\*</sup>ClRh( $\mu$ -L)RhClCp<sup>"]</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> mit L = bpip<sup>[8a]</sup> (**2**) sowie L = bptz<sup>[8b]</sup> (**3**) hergestellt und ihre komplexe, aber vollständig reversible Elektrochemie EPR- und UV/Vis-spektroskopisch un-



tersucht. Während bpip als Bis-Chelat-Modifikation des gängigen Pyrazinliganden aufgefaßt werden kann (siehe **1**), wurde das bptz-Molekül gewählt, weil es sehr starke Kopplungseffekte zwischen elektronentransferaktiven Übergangsmetallzentren hervorrufen kann, z. B.  $K_c = 10^{15}$  für den Bis(tetraamminruthenium)-Komplex.<sup>[8b]</sup>

Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie der Dirhodiumverbindungen sprechen für vollständig reversible Cyclen mit zwei separierten, d. h. potentialaufgespaltenen Chlorid-Dissoziations-/Assoziationsschritten und bis zu sechs Elektronentransferschritten (Abb. 1). Als diagnostische Kriterien für die Formulierung von Oxidationszuständen der Zwischenstufen dienten aus der Spektroelektrochemie die in einer OTTLE-Zelle<sup>[9]</sup> aufgenommenen UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren (Abb. 2), die Nachweise zur Freisetzung von Chloridionen durch Hg-Polarographie<sup>[4e]</sup> sowie für paramagnetische Spezies die EPR-Signale.

[\*] Prof. Dr. W. Kaim, Dr. R. Reinhardt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/685-4165  
E-mail: kaim@anorg55.chemie.uni-stuttgart.de

Dr. J. Fiedler  
J. Heyrovsky Institute for Physical Chemistry and Electrochemistry  
Dolejskova 3, CZ-18223 Prague 8 (Tschechische Republik)  
E-mail: jan.fiedler@jh-inst.cas.cz

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 270, Deutsch-Tschechisches Austauschprogramm), von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie.

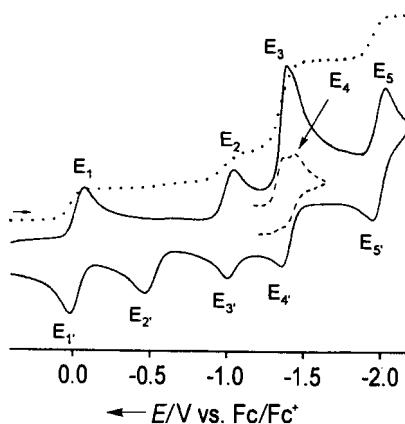


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von  $[\text{Cp}^*\text{ClRh}(\text{bptz})\text{RhClCp}^*](\text{PF}_6)_2$  in Acetonitril/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  bei 100  $\text{mVs}^{-1}$  und 50  $\text{mVs}^{-1}$  (gestrichelte Linie). Gepunktet: Messung mit rotierender Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode bei 2000  $\text{U min}^{-1}$  und 20  $\text{mVs}^{-1}$ .  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  = Ferrocen/Ferrocenium.

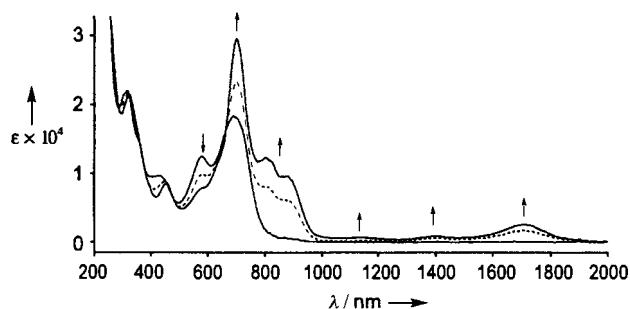


Abb. 2. Spektroelektrochemische Reduktion von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpip})\text{RhClCp}^*]^+$  zu  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpip})\text{RhCp}^*]^+$  in Acetonitril/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

Aus diesen Informationen lassen sich die in Tabelle 1 gezeigten Sequenzen ableiten. Mit beiden Liganden, bpip und bptz, ist die erste Reduktion kein ECE-Prozeß mehr, sondern ein elektrochemisch reversibler Einelektronentransfer. Absorptions- und EPR-Spektren belegen klar den Aufenthalt des ersten addierten Elektrons auf dem Brückenliganden L (Radikal-anion-Ligand<sup>[10]</sup>).

Chloriddissoziation findet erst nach der zweiten Einelektronenaufnahme statt, entsprechend einer Aufspaltung des bei den

Tabelle 1: Elektrochemische Potentiale[a], Absorptionsmaxima[b] und EPR-Daten von Zweikernkomplexen mit L = bpip (bptz).

	$E_{pa}$	$E_{pc}$	$\lambda_{\max}$ [nm]
$[\text{Cp}^*\text{ClRh}(\text{L})\text{RhClCp}^*]^{2+}$			456 (536)
$[\text{Cp}^*\text{ClRh}(\text{L})\text{RhClCp}^*]^+$	-0.43 (0.04)	-0.50 (-0.03)	690[e] (420,sh)[f]
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L})\text{RhClCp}^*]^+$	-0.43 (-0.46)	-0.76 (-1.06)	691 (614)
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L})\text{RhCp}^*]^+[c]$	-1.03 (-1.07)	-1.25 (-1.37)	1708[c]
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L})\text{RhCp}^*]^+$	-1.33[c]	-1.39[c]	1136 (792)
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L})\text{RhCp}^*]^-$	-2.37 (-1.37)	-2.45 (-1.44)	(866)[d,g]
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L})\text{RhCp}^*]^{2-}$	(-1.94)[d]	(-2.02)[d]	(691)[d]

[a] Aus Cyclovoltammogrammen bei 100  $\text{mVs}^{-1}$  in Acetonitril/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , anodische und kathodische Spitzenpotentiale  $E_{pa}$  bzw.  $E_{pc}$  in V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . [b] Langwellige Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  aus spektroelektrochemischen Messungen. [c] Nur für L = bpip. [d] Nur für L = bptz. [e]  $g_{iso} = 1.9934$  (270 K). [f]  $g \perp = 2.0019$ ,  $g \parallel = 1.9914$  (3.4 K). [g]  $g_1 = 2.151$ ,  $g_2 = 2.035$ ,  $g_3 = 1.960$  (3.4 K).

meisten einkernigen Komplexen<sup>[4, 5, 11]</sup> festgestellten ECE-Prozessen in einen E- und einen EC-Schritt. Der Ligand L verhält sich also als reversibler Elektronenspeicher,<sup>[3, 12]</sup> bis die zweite Einelektronenaufnahme eine gekoppelte, metallzentrierte Zweielektronenreduktion von Rh<sup>III</sup> zu chloridfreiem Rh<sup>I</sup> auslöst. Die Bildung des  $\{\text{Cp}^*\text{Rh}^I\}$ -Fragments am  $\pi$ -Acceptorbrückenliganden lässt sich an intensiven, langwelligen Absorptionen erkennen.<sup>[4c]</sup>

Die Wechselwirkung („Kopplung“) zwischen beiden<sup>[11]</sup> metallorganischen Reaktionszentren manifestiert sich vor allem durch die stufenweise erfolgende Dissoziation der Chloridliganden, separiert durch beträchtliche Potentialunterschiede von mehr als 300 mV. Das Produkt  $[\text{Cp}^*\text{ClRh}(\mu\text{-L})\text{RhCp}^*]^+$  nach der ersten Chloridabspaltung ist ein gemischtvalenter Komplex der Klasse I nach Robin und Day.<sup>[13]</sup> Für L = bptz folgt ein ECE-Prozeß zum neutralen, chloridfreien  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-bptz})\text{RhCp}^*]$ , das bei negativeren Potentialen in zwei reversiblen Einelektronenschritten zum Dianion reduziert werden kann. Die paramagnetische Zwischenstufe kann entsprechend  $[\text{Cp}^*\text{Rh}^I(\mu\text{-bptz}^-)\text{Rh}^I\text{Cp}^*]^{+-} \leftrightarrow [\text{Cp}^*\text{Rh}^I(\mu\text{-bptz}^-)\text{Rh}^I\text{Cp}^*]^{+-}$  formuliert werden,<sup>[14]</sup> in Einklang mit der deutlich größeren g-Faktor-Anisotropie gegenüber  $[\text{Cp}^*\text{ClRh}^I(\mu\text{-bptz}^-)\text{Rh}^I\text{ClCp}^*]^+$  (Tabelle 1).

Im Fall von L = bpip ist auch der zweite ECE-Prozeß entkoppelt, im Unterschied zum ersten resultiert allerdings ein EC-Schritt, gefolgt von einem reinen Elektronentransfer E. Diese Abfolge liefert eine ungewöhnliche, gemischtvalente Rh<sup>II</sup>/Rh<sup>I</sup>-Zwischenstufe mit einer Komproportionierungskonstante  $K_c$  von ca. 10<sup>2,4</sup> und einer Reihe deutlicher, langwelliger Banden im nahen Infrarotbereich (Abb. 2). Diese Zwischenstufe unterscheidet sich durch die d<sup>7</sup>/d<sup>8</sup>-Konfiguration<sup>[15]</sup> vom wohlbekannten d<sup>5</sup>/d<sup>6</sup>-konfigurierten Creutz-Taube-Ion 1 und analogen Verbindungen,<sup>[1c, 2]</sup> die ebenfalls Intervalenztransfer(IT)-Banden im nahen Infrarotbereich aufweisen. Die höher reduzierten Zustände des bpip-Komplexes sind zu unbeständig für eine weitere spektroskopische Charakterisierung. Insgesamt ergeben sich aus unseren Untersuchungen folgende allgemeine Schlüssefolgerungen:

- Die bei einkernigen Komplexen festgestellten ECE-Prozesse<sup>[4, 5]</sup> spalten bei den zweikernigen auf unterschiedliche Weise auf (E + EC, EC + E).
- Die Acceptorliganden können als passive Elektronenspeicher fungieren, bis die notwendige Elektronenzahl (hier zwei) erreicht ist; daraufhin werden die gesammelten Elektronen der reaktiven Stelle (des Metallzentrums) beim richtigen Potential für den chemischen Schritt zur Verfügung gestellt.
- Entsprechend einer deutlichen Wechselwirkung zwischen den ligandenverbrückten metallorganischen Reaktionszentren findet eine Aufspaltung der chloridfreisetzenden Schritte von ca. 0.3 (L = bptz) oder 0.5 V (L = bpip) statt.

Eingegangen am 24. April 1997 [Z10344]

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Elektronentransfer • Reaktionsmechanismen • Rhodium

- [1] a) *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems* (Hrsg.: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon), *Adv. Chem. Ser. No. 228*, ACS, Washington, 1991; siehe auch Kap. 1 in Lit[3]; b) H. Taube, *Angew. Chem. 1984*, 96, 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984*, 23, 329; c) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem. 1983*, 30, 1.  
 [2] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc. 1973*, 95, 1086.  
 [3] D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, 1995.  
 [4] a) U. Kölle, M. Grätzel, *Angew. Chem. 1987*, 99, 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987*, 26, 568; b) U. Kölle, B.-S. Kang, P. Infelta, P. Compte, M. Grätzel, *Chem. Ber. 1989*, 122, 1869; c) M. Ladwig, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*

- 1991, 419, 233; d) R. Reinhardt, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1998; e) W. Kaim, R. Reinhardt, E. Waldhör, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* 1996, 524, 195; f) W. Kaim, R. Reinhardt, M. Sieger, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4453; g) R. Reinhardt, J. Fees, A. Klein, M. Sieger, W. Kaim in *Wasserstoff als Energieträger*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994, S. 133.
- [5] a) D. Westerhausen, S. Herrmann, W. Hummel, E. Steckhan, *Angew. Chem. 1992*, 104, 1496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1529; b) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thömmes, C. Wandrey, *ibid.* 1990, 102, 445 bzw. 1990, 29, 388; c) C. Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* 1993, 362, 301; d) R. Ziessel, *Angew. Chem. 1991*, 103, 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 844; e) C. Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* 1996, 403, 189.
- [6] a) S. Greulich, W. Kaim, A. Stange, H. Stoll, J. Fiedler, S. Zalis, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3998; b) R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 118; c) M. Ladwig, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 1992, 439, 79.
- [7] a) Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Suspension von 250 mg (0.4045 mmol)  $\{[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]\}_2$  [4] in 50 mL Aceton wird mit 204.5 mg (0.809 mmol)  $\text{AgPF}_6$  versetzt und 30 min gerührt. Das ausgefallene  $\text{AgCl}$  wird abfiltriert, und 620 mg (1.6 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  werden zum Filtrat hinzugefügt. Hierzu werden 0.32 mmol des in ca. 20 mL Aceton gelösten Brückenliganden ( $L = \text{bpip}$  oder  $\text{bptz}$ ) gegeben. Nach 6 h Röhren bei Raumtemperatur wird auf 20 mL eingengt und das hellbraune ( $L = \text{bpip}$ ) oder dunkelrote Produkt ( $L = \text{bptz}$ ) durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Filtration und Waschen mit Diethylether liefert ca. 70% des Produkts. Korrekte C,H,N-Analysen. b) Die Komplexe entstehen als Mischungen von *cis*- und *trans*-Isomeren bezüglich der Cl- und  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Für  $L = \text{bptz}$  (Verhältnis 4:1) konnten die NMR-Signale der Nebenkomponenten wegen partieller Überlagerung nicht vollständig zugeordnet werden:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K):  $\delta = 1.98$  (s, 30 H;  $\text{Cp}^*$ , Hauptisomer), 1.99 (s, 30 H;  $\text{Cp}^*$ , Nebenkomponente), 8.36 (ddd, 2 H; H5, H5'); 8.70 (td, 2 H; H4, H4'); 9.26 (m, 2 H; H3, H3'), 9.28 (m, 2 H; H6, H6'); J(H3,H4) 7.8, J(H4,H5) 7.8, J(H5,H6) 5.5, J(H3,H5) 1.2, J(H4,H6) 1.4 Hz; c) Im Falle von  $L = \text{bpip}$  werden das *cis*- und das *trans*-Isomer im 1:1-Verhältnis gebildet, das sich aber durch fraktionierende Kristallisation bis auf 3:1 verändern lässt. Erwartungsgemäß sind die cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Meßergebnisse vom Isomerenverhältnis nicht signifikant betroffen.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 298 K):  $\delta = 1.65$  (s, 30 H,  $\text{Cp}^*$ ; Isomer I), 1.63 (s, 30 H,  $\text{Cp}^*$ ; Isomer II), 2.94 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ; Isomer I), 2.98 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ; Isomer II), 7.65 (m, 4 H; o-H, o'-H, beide Isomere), 7.69 (m, 2 H; p-H, p'-H, beide Isomere), 7.83 (m, 4 H; m-H, m'-H, beide Isomere), 9.64 (s, 2 H; pz-H, Isomer I), 9.61 (s, 2 H; pz-H, Isomer II).
- [8] a) T. Stahl, V. Kasack, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1995, 2127; b) J. Poppe, M. Moschersch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2640.
- [9] OTTLE-Zelle (optically transparent thin-layer electrolytic cell): M. Krejcik, M. Danek, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* 1991, 317, 179.
- [10] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 187.
- [11] Der einkernige Komplex  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{bptz})](\text{PF}_6)$  wird bei  $E_{pc} = -0.59$  V gegen  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^0$  elektrochemisch irreversibel reduziert.
- [12] a) D. Astruc, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1189; b) *Acc. Chem. Res.* 1986, 19, 377.
- [13] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 10, 247.
- [14] Für ähnliche Diruthenium-Komplexe siehe: V. Kasack, W. Kaim, H. Binder, J. Jordanov, E. Roth, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1924.
- [15] A. Klein, W. Kaim, J. Fiedler, S. Zalis, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

mit Lipid-Doppelschichten überzogen werden. Diese Beschichtung wird durch elektrostatische Kräfte induziert und lässt sich durch Phasenkontrast-Mikroskopie beobachten. Bei der kontrollierten Beschichtung von Riesenvesikeln wirken also die beobachtbaren Phänomene Wachstum, Verschmelzung, Ondulation (Wellung), Entleerung und „Heilung“ (Schließung von Löchern)<sup>[5, 6]</sup> zusammen.

Anionische Riesenvesikel (Durchmesser 20–50  $\mu\text{m}$ ) wurden aus einer Mischung von 1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholin (POPC), Cholesterin und dem Natriumsalz von 1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-[phospho-rac-(1-glycerin)] (POPG) im Molverhältnis 79:12:9 hergestellt, kationische Riesenvesikel aus POPC, Cholesterin und Didodecyldimethylammoniumbromid (Molverhältnis ebenfalls 79:12:9). Zur Bildung der Vesikel wurden Lösungen der Lipidgemische in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  eingeengt und die zurückbleibenden Filme mit entsaltem Wasser geschüttelt. Bei der anschließenden Gefrier trocknung fielen flockige weiße Pulver an. Von diesen wurden jeweils maximal 0.1 mg auf einen Objektträger (innerhalb eines auf diesen aufgeklebten O-Ringes aus Teflon) aufgetragen und mit ca. 0.5 mL Wasser hydratisiert (mindestens 30 min), wobei ein polydisperse System aus Vesikeln erhalten wurde.

Riesenvesikel mit entgegengesetzter Ladung wurden auf folgende Weise miteinander in Kontakt gebracht: Eine geeignete anionische Vesikel wurde mit einer Haltepipette, deren Rand an der Spitze glatt poliert war und in der mit einer Picoinjektor-Vorrichtung ein geringer Unterdruck erzeugt wurde, angesaugt und in einen vesikelfreien Bereich im Blickfeld des Mikroskopes befördert. Dann wurden kationische Vesikel mit einer manuell betätigten Mikroliter-Spritze in eine Kapillarpipette gesaugt. Diese Pipette wurde dann in der Nähe der isolierten anionischen Vesikel entleert. Schließlich wurde die festgehaltene anionische Vesikel mit einer „freien“ kationischen Vesikel in Kontakt gebracht, und der zeitliche Verlauf der Wechselwirkung zwischen den beiden Membranen wurde bei 400facher Vergrößerung verfolgt. Es wurde bereits gezeigt, daß selbst das an einer einzelnen Doppelschicht gestreute Licht im Lichtmikroskop sichtbar ist<sup>[7]</sup> und daß die Adhäsion der Vesikel mikromechanisch untersucht werden kann.<sup>[8]</sup>

Neutrale, nur aus POPC und Cholesterin bestehende Vesikel hafteten nicht aneinander, selbst wenn sie mehrmals aneinander gedrückt wurden; die freie Vesikel entfernte sich jeweils sogleich von der durch die Pipette festgehaltenen durch Diffusion. Dagegen „schnappten“ zwei Vesikel mit entgegengesetzter Ladung zusammen (Abb. 1). Die kationische Vesikel bildete an ihrer

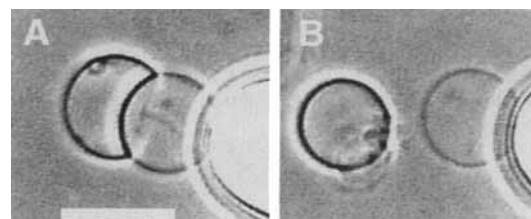


Abb. 1. A) Eine „freie“ kationische Vesikel haftet an einer von einer Mikropipette festgehaltenen anionischen Vesikel. B) Nach ca. 90 s ist die kationische Vesikel mit anionischem Lipidmaterial von der festgehaltenen Vesikel umhüllt und diffundiert fort. Länge des Balkens: 25  $\mu\text{m}$ .

## Elektrostatisch induzierte Bildung mehrschichtiger Membranen bei Riesenvesikeln\*\*

Fredric M. Menger\* und Jason S. Keiper

Beim Langmuir-Blodgett-Verfahren wird eine senkrecht gehaltene Scheibe durch eine auf einer Wasseroberfläche liegende monomolekulare Schicht hindurch auf und ab bewegt, wodurch monomolekulare Schichten einzeln auf die Scheibe aufgetragen werden.<sup>[1]</sup> So lassen sich Dicke und Beschaffenheit der entstehenden mehrschichtigen Ablagerung kontrollieren. Wir beschreiben nun Versuche, bei denen Riesenvesikel, denen in letzter Zeit erhebliche Aufmerksamkeit entgegengebracht wird,<sup>[2–6]</sup>

[\*] Prof. F. M. Menger, J. S. Keiper  
Department of Chemistry, Emory University  
1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)  
Telefax: Int. + 404/727-6586

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert.

Oberfläche einen konkaven Bereich, um die Berührungsfläche mit der benachbarten anionischen Vesikel zu vergrößern. Diese Anordnung war allerdings instabil: Nach etwa 90 Sekunden trennte sich die kationische Vesikel wieder von der anionischen und „schälte“ dabei Lipidmaterial von dieser ab, was sich an