

Durch Temperatur, Druck oder Licht induzierter Spinübergang in einer supramolekularen Fe_4^{II} -[2×2]-Gitterverbindung**

Esther Breuning, Mario Ruben, Jean-Marie Lehn,*
Franz Renz, Yann Garcia,
Vadim Ksenofontov, Philipp Gütlich,*
Elina Wegelius und Kari Rissanen

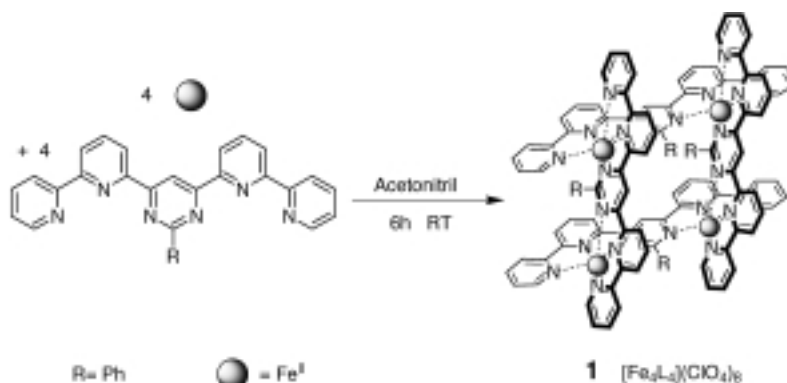
In memoriam Olivier Kahn

Die Entwicklung moderner Materialien und Funktionseinheiten für die Nanotechnologie erfordert Systeme, die durch schaltbare Domänen auf molekularer oder supramolekularer Ebene eine hocheffiziente Informationsspeicherung ermöglichen.^[1] Im Hinblick darauf ist die Untersuchung von Spinübergangsverbindungen ein faszinierendes und viel versprechendes Forschungsgebiet.^[2] Das Phänomen des Spinübergangs zwischen dem Low-Spin(LS)- und dem High-Spin(HS)-Zustand ist eines der reizvollsten Beispiele molekularer Bistabilität.^[3, 4]

Es wurde gezeigt, dass molekulare Systeme des [2×2]-Gittertyps mit genau vier präzise angeordneten Übergangsmetallionen durch Selbstorganisation zugänglich sind.^[5, 6] Im Hinblick auf eine mögliche Adressierbarkeit können solche Architekturen in regelmäßigen Domänen als Monoschichten auf Oberflächen angeordnet werden, wodurch die Manipulation selbst einzelner Moleküle durch Rastertunnelmikroskopie (STM) möglich wird.^[7] Die Übergangsmetallionen in Verbindungen vom [2×2]-Gittertyp befinden sich in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten vermindert die Ligandenfeldstärke und ermöglicht dadurch Spinübergangsverhalten. Hier beschreiben wir das erste dreifach schaltbare System, das Fe_4^{II} -

[2×2]-Gitter **1**, in dem der Spinübergang durch Temperatur, Licht und Druck induziert werden kann.

$[\text{Fe}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_8$ **1** wurde durch spontane Selbstorganisation aus dem Liganden 4,6-Bis(2',2''-bipyrid-6'-yl)-2-phenylpyrimidin^[8] (L) und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten und nach anschließender Fällung mit



Diethylether isoliert. Die Zusammensetzung von **1** wurde durch FAB-Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

¹H-NMR-Untersuchungen ergaben erste Hinweise auf Spinübergänge in Lösung (Abbildung 1). Bei 308 K zeigt **1** im für paramagnetische HS-Verbindungen üblichen Bereich

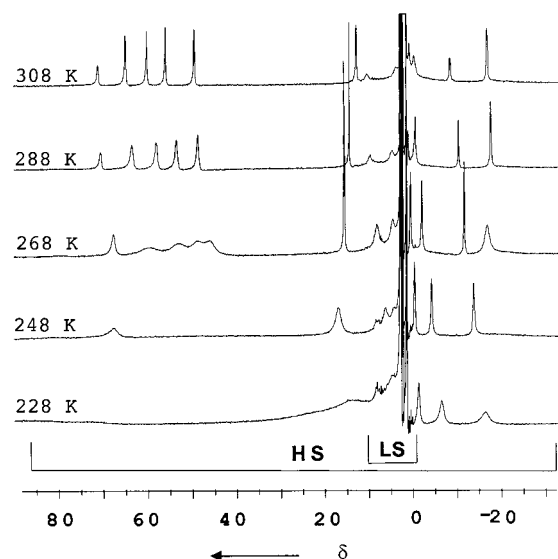


Abbildung 1. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen an **1** lassen die Abnahme des HS-Anteils zugunsten des LS-Anteils bei Temperaturerniedrigung erkennen (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$).

von $\delta = -20$ bis 130 die Zahl der Signale, die für einen symmetrisch koordinierenden Liganden zu erwarten sind.^[9] Beim schrittweisen Abkühlen auf 228 K erscheinen unter Abnahme der Signale für paramagnetische Spezies neue Signale zwischen $\delta = 0$ und 10, also im üblichen Bereich für diamagnetische LS-Spezies, bis schließlich ein überwiegend diamagnetischer Zustand erreicht wird.

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, E. Breuning, Dr. M. Ruben
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
ISIS-Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33)388-41-10-20
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

Prof. Dr. P. Gütlich, Dr. F. Renz, Dr. Y. Garcia, Dr. V. Ksenofontov
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Staudingerweg 9, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49)6131-392-2990
E-mail: p.guetlich@uni-mainz.de
E. Wegelius, Prof. K. Rissanen
Department of Chemistry
University of Jyväskylä
P.O. Box 35, 40351 Jyväskylä (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde durch das TMR-Forschungsnetzwerk ERB-FMRX-CT98-0199 unter dem Namen „Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States (TOSS)“ (Y.G., F.R.), den Fonds der Chemischen Industrie und die Universität Mainz gefördert. M.R. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken für die finanzielle Unterstützung des finnischen Bildungsministeriums (E.W.) und des „Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie“ (E.B.).

Die Molekülstruktur von **1** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bei 293 und 100 K ermittelt (Abbildung 2).^[10] Es liegt ein vierkerniger Komplex vor, dessen Fe^{II}-Ionen jeweils pseudooktaedrisch, mit einer ausgeprägten

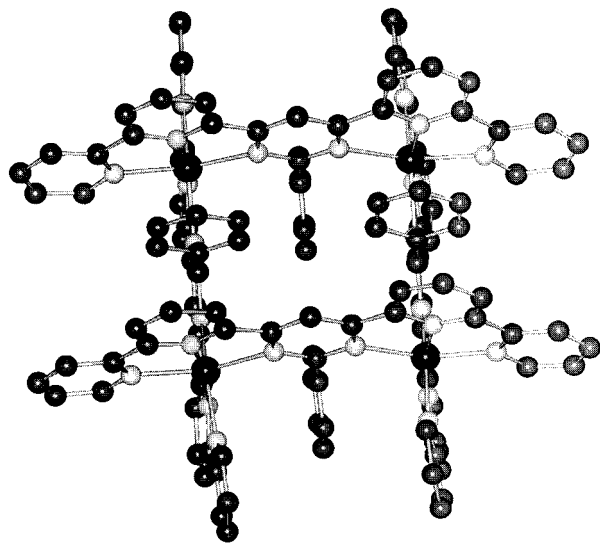


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations von **1** bei 293 K; Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. (Die Struktur von **1** wurde auch bei 100 K bestimmt.) Die durchschnittlichen Fe-N-Bindungslängen [Å] sind: 1) bei 293 K: 2.20(1) (HS), 2.17(1) (HS), 2.06(1) (HS/LS), 2.17(1) (HS); 2) bei 100 K: 2.20(1) (HS), 2.01(1) (LS/HS), 1.99(1) (LS/HS), 2.01(1) (LS/HS).

axialen Verzerrung ($\Delta_{\text{ax}} = \text{ca. } -0.1 \text{ Å}$), koordiniert sind. Jedes Metallion ist von sechs Stickstoffatomen umgeben, die vom Pyrimidin und den Bipyridineinheiten stammen. Da sich der Fe-N-Abstand des LS-Zustands erheblich von dem des HS-Zustands unterscheidet ($\Delta d = 0.2\text{--}0.3 \text{ Å}$), kann die durchschnittliche Bindungslänge direkt in Bezug zum tatsächlichen Spinzustand jedes Fe^{II}-Ions gesetzt werden. Bei Raumtemperatur befinden sich drei der Fe^{II}-Ionen im HS-Zustand ($d(\text{Fe-N}) = 2.086(5)\text{--}2.287(4) \text{ Å}$), während die Bindungslängen des vierten zwischen denen des HS- und des LS-Zustands liegen ($d(\text{Fe-N}) = 1.977(5)\text{--}2.162(4) \text{ Å}$). Bei 100 K sind drei der Fe^{II}-Ionen in einem Zustand zwischen LS und HS, jedoch näher am LS-Zustand ($d(\text{Fe-N}) = 1.895(6)\text{--}2.117(5) \text{ Å}$); das vierte bleibt im HS-Zustand ($d(\text{Fe-N}) = 2.116(6)\text{--}2.282(5) \text{ Å}$). Diese Abnahme der Bindungslängen, die bedeutend größer als die thermische Kontraktion ist, weist eindeutig auf ein Spinübergangsverhalten einiger der Fe^{II}-Ionen vom HS- zum LS-Zustand hin. Bei beiden Temperaturen kristallisiert **1** in derselben Raumgruppe, $P\bar{1}$; es wird kein kristallographischer Phasenübergang beobachtet.

Die magnetischen Eigenschaften von **1** sind in Abbildung 3a als Auftragung von $\chi_{\text{M}}T/4$ gegen T dargestellt, wobei χ_{M} die molare magnetische Suszeptibilität ist, deren diamagnetische Beiträge unter Verwendung der Pascal-Konstanten korrigiert wurden ($\chi_{\text{D}} = -357.8 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Der Wert für $\chi_{\text{M}}T/4$ liegt bei Raumtemperatur bei $2.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und damit in einem Bereich, wie er für drei HS- und ein LS-Fe^{II}-Ion erwartet wird, da der Wert für ein Fe^{II}-Ion im HS-Zustand ($S = 2$) unter ausschließlicher Be-

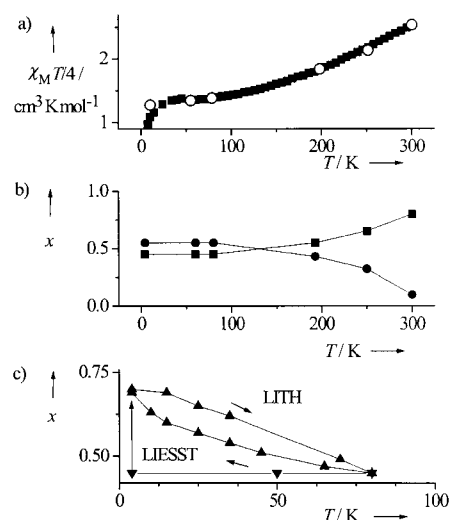


Abbildung 3. a) Berechnete (Kreise) und experimentelle (Quadrate) Kurve für eine Pulverprobe von **1** (die berechneten $\chi_{\text{M}}T/4$ -Werte sind aus den Molenbrüchen hergeleitet); b) Molenbrüche von HS-Fe^{II} (Quadrate) und LS-Fe^{II} (Punkte), aufgetragen gegen T , lassen den thermisch induzierten Spinübergang erkennen; c) LIESST (light-induced excited spin state trapping; Bestrahlung bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ bei 4.2 K) und LITH (light-induced thermal hysteresis; kontinuierliche Bestrahlung bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ unter Veränderung der Temperatur). Alle Molenbrüche wurden aus den Mößbauer-Spektren berechnet.

rücksichtigung des Spins bei $3.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt. Beim Abkühlen nimmt $\chi_{\text{M}}T/4$ allmählich ab und erreicht schließlich einen Wert von $1.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 30 K. Unterhalb dieser Temperatur fällt $\chi_{\text{M}}T/4$ ab, was auf die Nullfeldaufspaltung zurückgeführt werden kann. Eine Hysterese wurde nicht beobachtet.

Wir haben des Weiteren die magnetischen Eigenschaften des BF₄⁻-Salzes von **1** (wegen der Gefahr der explosiven Zersetzung von Perchloratsalzen) unter Druck untersucht. Druck hat einen erheblichen Einfluss auf die Spinübergangskurve, indem er die $\chi_{\text{M}}T/4$ -Werte über den ganzen Bereich senkt (z. B. um $0.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K und 8.4 kbar). Dies entspricht einer Verschiebung der Kurve zu höheren Temperaturen infolge des geringeren Volumens der LS-Fe^{II}-Ionen.

Der allmähliche Anstieg von $\chi_{\text{M}}T/4$ gegen T lässt eine nahezu nichtkooperative einstufige Spinübergangssituation mit einem verbleibenden HS-Anteil bei tiefen Temperaturen vermuten.^[2] Die Mößbauer-Spektroskopie wurde verwendet, um Spin- und Oxidationszustand der Metallionen zu untersuchen (Abbildung 4).^[11] Bei 4.2 K erhält man zwei Dubletts: Das erste mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.402(6) \text{ mms}^{-1}$ (relativ zu α -Eisen) und einer Quadrupolaufspaltung von $1.37(1) \text{ mms}^{-1}$ ist charakteristisch für Fe^{II}-Ionen im LS-Zustand, das zweite mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1.090(8) \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $2.17(1) \text{ mms}^{-1}$ für Fe^{II}-Ionen im HS-Zustand.^[11] Unter Annahme gleicher Lamb-Mößbauer-Faktoren für beide Spinzustände sind die Molenbrüche von LS- und HS-Fe^{II}-Ionen ungefähr gleich dem Anteil an der Fläche mit einer Besetzung von 54 % bzw. 46 % bei 4.2 K (Abbildung 3b). Bei Temperaturerhöhung verliert das LS-Dublett zugunsten des HS-Dubletts an Intensität. Bei 300 K findet man den HS- und den LS-Zustand in einer Besetzung von 80 bzw. 10 %. Dies

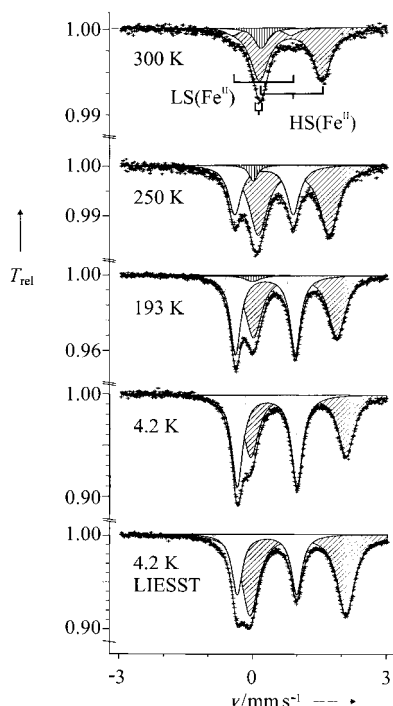


Abbildung 4. Ausgewählte ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren von **1** bei unterschiedlichen Temperaturen und nach Bestrahlung bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ bei 4.2 K (LIESST).

spricht eindeutig für Spinübergangsverhalten. Bei Temperaturen über 193 K erscheint ein zusätzliches Signal geringer Intensität, das mit steigender Temperatur zunimmt. Dies könnte einer neuen Spezies zugeschrieben werden, höchstwahrscheinlich Fe^{III} im HS-Zustand, oder auf einem Textur-Effekt basieren;^[11] in diesem Fall wäre das zusätzliche Signal das Ergebnis des Datenreduktionsprozesses, wobei gleiche Flächenanteile für das Fe^{II} -HS-Dublett angenommen wurden.^[12]

1 kann auch durch Licht geschaltet werden (LIESST-Effekt),^[13] wie die Mößbauer-Spektren in Abbildung 4 erkennen lassen. Das Bestrahlen der Probe mit grünem Licht ($\lambda = 514 \text{ nm}$, 15 mW cm^{-2}) bei 4.2 K hat eine Zunahme der Besetzung des HS-Zustandes von 46 auf 70 % zur Folge (Abbildung 3c). Das Zurückschalten in den LS-Zustand mit rotem Licht, d. h. der „reverse“ LIESST-Effekt,^[2] ist aufgrund der ungünstigen Lage der Fe^{II} -LS-MLCT-Banden nicht möglich.

Mößbauer-Spektren wurden ebenfalls beim Erwärmen und Abkühlen unter kontinuierlicher Bestrahlung ($\lambda = 514 \text{ nm}$, 15 mW cm^{-2}) aufgenommen und zeigen eine durch Licht induzierte thermische Hysterese (LITH,^[14] Abbildung 3c). Das Auftreten des LITH-Effektes lässt auf Kooperativität zwischen den Fe^{II} -Zentren schließen. Daher kann die Boltzmann-förmige Spinübergangskurve, die aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität erhalten wurde (Abbildung 3a), auf die makroskopische Kompensation zwischen hauptsächlich intermolekularen, weit reichenden Wechselwirkungen und entgegengesetzt gerichteten, überwiegend intramolekularen Wechselwirkungen kurzer Reichweite zurückgeführt werden. Dies spricht eindeutig für das Vorliegen intramolekularer Kooperativität. Die vier Fe^{II} -Zentren kommunizieren also innerhalb einer Gittereinheit und können nicht dasselbe Spinübergangsverhalten zeigen. Dies schließt

einen einstufigen Spinübergang aus und deutet auf einen mehrstufigen Prozess hin, wie er bereits für zweistufige Spinübergangsverbindungen diskutiert wurde.^[2] Diese Stufen können jedoch makroskopisch nicht aufgelöst werden. Dies wird auf die Fehlordnung der Anionen und Lösungsmittelmoleküle rund um das vierkernige Gitterkation zurückgeführt, wie schon in den Kristallstrukturen gezeigt, insofern als selbst das zweite HS-Fe^{II} -Ion bei 100 K über drei Koordinationsstellen fehlgeordnet ist. Diese Fehlordnung trägt zu einem stufenlosen Anstieg der Kurve bei und verbirgt den mehrstufigen Charakter des Spinübergangs. Wir vermuten, dass dieses Problem durch Anordnung des Systems als Monoschicht auf einer Oberfläche gelöst werden könnte.^[7]

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass, zusätzlich zur möglichen Adressierbarkeit des $[2 \times 2]$ -Gittersystems,^[7] diese supramolekulare Einheit auch durch verschiedene äußere Einflüsse geschaltet werden kann. Insbesondere stellt das Fe_4^{II} - $[2 \times 2]$ -Gitter **1** einen einzigartigen Prototyp einer vielfältig schaltbaren mehrstufigen Funktionseinheit dar, die über drei magnetische Stufen (3HS/1LS, 2HS/2LS und 1HS/3LS) und durch drei verschiedene Auslöser (Temperatur, Druck und Licht) geschaltet werden kann. Zukünftige Arbeiten können möglicherweise die Multistabilität solcher Systeme verbessern und weitere Manipulationen ermöglichen (z. B. durch ein elektrisches Potential), um mögliche Anwendungen des $[2 \times 2]$ -Gittertyps für Informationsspeicherung und Nanotechnologie zu erforschen.

Experimentelles

Eine Lösung von 20.3 mg (44 mmol) **L**^[8] und 15.9 mg (44 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Acetonitril wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. **1** wurde in quantitativer Ausbeute durch Fällung mit Diethylether als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Für die ^{57}Fe -Mößbauer-Experimente wurden die Proben mit 33 % $^{57}\text{Fe}^{\text{II}}$ angereichert. Das BF_4^- -Salz von **1** wurde nach derselben Methode unter Verwendung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert. Dieses Produkt hat die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie **1**. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, 298 K): $\delta = 126.1, 67.6, 61.2, 55.8, 52.0, 47.1, 14.1, 9.2, 6.1, 0.3, -0.2, -8.4, -15.5$; FAB-MS (NBA): m/z : 2776.7 $[\text{M} - \text{ClO}_4]^+$, 2677.6 $[\text{M} - 2\text{ClO}_4]^+$, 2578.6 $[\text{M} - 3\text{ClO}_4]^+$, 2478.7 $[\text{M} - 4\text{ClO}_4]^+$, 2378.7 $[\text{M} - 5\text{ClO}_4]^+$, 2378.3 $[\text{M} - 6\text{ClO}_4]^+$, 1338.8 $[\text{M} - 2\text{ClO}_4]^{2+}$, 1289.3 $[\text{M} - 3\text{ClO}_4]^{2+}$, 1238.8 $[\text{M} - 4\text{ClO}_4]^{2+}$, 1189.4 $[\text{M} - 5\text{ClO}_4]^{2+}$, 1140.9 $[\text{M} - 6\text{ClO}_4]^{2+}$; UV/Vis (Acetonitril): $\lambda = 379$ ($\pi-\pi^*$), 622 nm (MLCT); Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{120}\text{H}_{106}\text{N}_{24}\text{Cl}_8\text{Fe}_4\text{O}_{45}$: C 46.33, H 3.34, N 10.80; gef.: C 46.54, H 3.72, N 10.41.

Die magnetischen Messungen wurden mit einem Foner-Suszeptometer, das im Temperaturbereich von 4.2 bis 300 K arbeitet, unter Verwendung eines Magnetfelds von 1 Tesla durchgeführt. Eine hydrostatische Hochdruckzelle mit Siliconöl als Druck übertragendem Medium wurde verwendet. Für die Druckbestimmung wurde die bekannte Druckabhängigkeit des supra-leitenden Übergangs eines internen Zinnmanometers verwendet.

Die Mößbauer-Spektren wurden in der Transmissionsgeometrie mit einer Co/Rh-Quelle, die auf Raumtemperatur gehalten wurde, und einem üblichen Spektrometer im Modus konstanter Beschleunigung aufgenommen. Die Proben wurden in einen Probenhalter aus Plexiglas eingeschlossen und in einem Heliumbad-Kryostaten für Temperaturvariationen zwischen 4.2 und 300 K montiert. Die Spektren wurden mit Lorentz-förmigen Kurven unter Verwendung eines nichtlinearen iterativen Minimierungsverfahrens (MOSFUN) angepasst. Für die LIESST-Experimente wurden ca. 20 mg der polykristallinen Verbindung in einem scheibenförmigen, polierten PMMA-Behälter (ca. 3 cm^2 Oberfläche) montiert. Die Probe wurde bei 4.2 K mit einem Ar-Laser (514 nm, 15 mW cm^{-2}) 20 min in einem Mößbauer-Spektrometer bestrahlt.

Eingegangen am 29. Februar 2000 [Z14788]

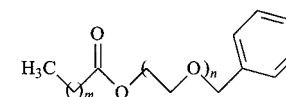
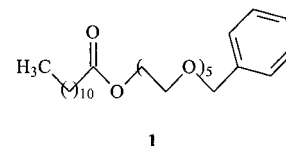
- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
 [2] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054, zit. Lit.
 [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
 [4] W. Fujita, K. Awaga, *Science* **1999**, *286*, 261–262.
 [5] G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842–1844.
 [6] a) K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi, G. M. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 339–348; b) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3685–3688.
 [7] A. Semenow, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550.
 [8] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Riviere, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169–182.
 [9] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings, Sydney, **1986**.
 [10] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**: Ein geeigneter dunkelgrüner Kristall ($0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$) von $[\text{C}_{120}\text{H}_{80}\text{N}_{24}\text{Fe}_4] \cdot 8\text{ClO}_4 \cdot 9\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ wurde aus Acetonitril-Diisopropylether erhalten. Die Daten wurden bei 293.0(2) und 100.0(2) K an demselben Kristall gemessen. Beide Datensätze wurden mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer und einem Graphitmonochromator [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$] aufgenommen. Die Daten wurden nach Denzo behandelt.^[15] LP-Korrektur wurde durchgeführt. Die Absorptionskorrektur wurde mit SORTAV durchgeführt.^[16] Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst^[17] und gegen F^2 ^[18] verfeinert. Die Lage der Wasserstoffatome wurde nach geometrischen Gesichtspunkten mit isotropen Temperaturfaktoren (der C-Temperaturfaktor mal 1.2 oder 1.5) berechnet und unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert. **1** bei 293 K: triklin, $P\bar{1}$, $a = 17.7037(3)$, $b = 18.4101(2)$, $c = 25.0629(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.7672(9)^\circ$, $\beta = 82.2308(7)^\circ$, $\gamma = 65.3290(8)^\circ$, $V = 7353.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.473 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 55.84^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.619 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 74.7\%$, $T_{\text{max}} = 88.6\%$. 87831 beobachtete Reflexe, 34382 unabhängige Reflexe [$15895 I > 2\sigma(I)$] wurden für die Verfeinerung verwendet. Die endgültigen R-Werte waren $R = 0.102$, $wR^2 = 0.251$ [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.213$, $wR^2 = 0.314$ (gesamter Datensatz) für 1877 Parameter. Max. Restelektronendichte 1.02 e \AA^{-3} (in der Nähe der fehlgeordneten ClO_4^- -Ionen). **1** bei 100 K: triklin, $P\bar{1}$, $a = 17.2936(3)$, $b = 18.0917(3)$, $c = 24.7836(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.1273(11)^\circ$, $\beta = 82.0435(12)^\circ$, $\gamma = 64.9006(9)^\circ$, $V = 6951.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.558 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 55.84^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.655 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 73.5\%$, $T_{\text{max}} = 88.0\%$. 91012 beobachtete Reflexe, 32258 unabhängige Reflexe [$19824 I > 2\sigma(I)$] wurden für die Verfeinerung verwendet. Die endgültigen R-Werte waren $R = 0.1150$, $wR^2 = 0.2770$ [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.1771$, $wR^2 = 0.3148$ (gesamter Datensatz) für 1912 Parameter. Max. Restelektronendichte 2.37 e \AA^{-3} (in der Nähe der Eisenatome, der fehlgeordneten ClO_4^- -Ionen und Acetonitrilmoleküle). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-140266 und -140267 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [11] P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, New York, **1974**.
 [12] Weitere Untersuchungen sind in Arbeit.
 [13] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
 [14] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jetic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Nogues, F. Varret, *Eur. Phys. B.* **1998**, *6*, 183–193.
 [15] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
 [16] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–37.
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXS97-A Program for Automatic Solution of Crystal Structures, *Universität Göttingen*, **1997**.
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXL97-A Program for Crystal Structure Refinement, *Universität Göttingen*, **1997**.

Fettsäure-Oligoethylenglycolester bilden Ionenkanäle in Lipidmembranen**

Tanja Renkes, Hans J. Schäfer,* Peter M. Siemens und Eberhard Neumann*

In memoriam Eberhard Steckhan

Der selektive Transport von Alkali- und Erdalkalimetallionen durch biologische Zellmembranen wird durch Ionenkanal-Proteine vermittelt, deren Aktivität entweder elektrisch oder durch Transmittermoleküle gesteuert wird.^[1, 2] Trotz umfangreicher Kenntnisse zur Biophysik der Ionenleitung ist noch weitgehend unklar, wie der Transport auf molekularer Ebene abläuft.^[2, 3] Da die chemischen Strukturen natürlicher Ionenkanäle durch Röntgenstrukturanalysen oder NMR-Spektroskopie nur begrenzt zugänglich sind,^[4] versucht man, einzelne Strukturelemente durch Synthese und Charakterisierung künstlicher Ionenkanalbildner zu erkennen.^[5] Außer Modellen mit Peptiden als Grundmotiv sind auch unterschiedliche nichtpeptidische Verbindungen als Ionenkanalbildner beschrieben worden.^[6, 7] Besonders interessant ist hierbei der von Menger et al. hergestellte Protonenkanalbildner **1**,^[8] der gestreckt in der Lipidphase der Membran vorliegt und diese durchspannt. Die spontane Einlagerung von **1** in eine Membran wird durch den hydrophoben Fettsäurerest und durch die Wechselwirkung der Benzylgruppe mit dem positiv geladenen Cholinrest der Kopfgruppe des Lipids unterstützt. Durch diese Einbettung in die Membran kann die Oligoethylenglycolkette die Hydrophilie lokal erhöhen.^[9]



2a: $m = 12$, $n = 4$
2b: $m = 10$, $n = 4$
2c: $m = 8$, $n = 5$
2d: $m = 6$, $n = 5$

Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung der kanalbildenden Verbindungen **2a–d** mit der Struktur von **1** als Grundmotiv unter Variation der Länge der Fettsäure- und der Ethylenglycolkette. Ihre Kanalaktivität wird durch Fluoreszenzmessungen und erstmals auch durch elektrische Einzelkanal-Leitwerte charakterisiert.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. T. Renkes
 Institut für Organische Chemie der Universität Münster
 Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
 Fax: (+49) 251-83-39772
 E-mail: schafefh@uni-muenster.de

Prof. Dr. E. Neumann, Dipl.-Chem. P. M. Siemens
 Physikalische und Biophysikalische Chemie, Fakultät für Chemie
 Universität Bielefeld
 Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
 Fax: (+49) 521-106-2981
 E-mail: eberhard.neumann@uni-bielefeld.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 424: Molekulare Orientierung als Funktionskriterium in chemischen Systemen) gefördert.