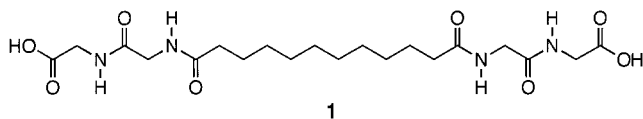


- [9] a) B. Yan, G. Kumaravel, H. Anjaria, A. Wu, R. C. Petter, C. F. Jewell, Jr., J. R. Wareing, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5736–5738; b) B. Yan, J. B. Fell, G. Kumaravel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7467–7472.
 [10] B. Yan, G. Kumaravel, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 843.
 [11] a) K. Russell, D. C. Cole, F. M. McLaren, D. E. Pivonka, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7941–7945; b) D. E. Pivonka, K. Russell, T. Giero, *Appl. Spectr.* **1996**, *50*, 1471.
 [12] W. J. Haap, D. Kaiser, T. B. Walk, G. Jung, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3705–3724.
 [13] A. Furka, F. Sebestyen, M. Asgedom, G. Dibo, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *37*, 487–493.

Molekulare Querschnitts-Abbildung supramolekularer Mikrotuben mit Kontakt-Kraft-Mikroskopie

Toshimi Shimizu,* Satomi Ohnishi und Masaki Kogiso

Raster-Mikroskopie-Techniken, insbesondere die Kraft-Mikroskopie (Atomic-Force-Mikroskopie, AFM), sind nützliche Methoden, um molekular aufgelöste Bilder von der Orientierung und der Ordnung in organischen Selbstaggregaten zu erhalten.^[1, 2] Insbesondere wurde die AFM dazu verwendet, zweidimensional angeordnete organische Moleküle zu untersuchen, die auf definierten Oberflächen adsorbiert sind oder an Phasengrenzen vorliegen.^[3] Während die Zahl der Berichte über die AFM-Abbildung biologischer Makromoleküle^[4–6] ständig steigt, sind die Morphologie und die molekulare Orientierung synthetisch hergestellter supramolekularer Aggregate nur in wenigen Arbeiten^[7–10] beschrieben. Über diese Aggregate konnten bisher durch AFM noch keine detaillierten Informationen mit molekularer Auflösung, insbesondere entlang der molekularen Längsachsen dieser Aggregate erhalten werden. Inzwischen wurden supramolekulare selbstorganisierte Fasern und ihr molekularer Aufbau mit Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopie untersucht.^[11–13] Kürzlich analysierten wir chirale, über Wasserstoffbrückenbindungen selbstassoziierende Fasern^[14] sowie Mikrotuben,^[11, 15, 16] die aus synthetischen Zucker- und Peptid-Bolaamphiphilen bestehen.^[17] Im Hinblick auf die breite Anwendbarkeit der AFM untersuchten wir das vertikale Profil entlang der Moleküllängsachse in Mikrotuben, die aus dem Glycylglycin-Bolapeptid **1** aufgebaut waren.^[15]



[*] Dr. T. Shimizu, Dr. S. Ohnishi, M. Kogiso
 National Institute of Materials and Chemical Research
 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565 (Japan)
 Fax: (+81) 298-54-4422
 E-mail: tshimz@ccmail.nimc.go.jp

Hier berichten wir über die molekular aufgelöste Abbildung einer Schichtstruktur innerhalb röhrenförmiger Membranen durch Kontakt-AFM an Luft.

Abbildung 1a zeigt eine nicht gefilterte AFM-Aufnahme ($19\ \mu\text{m} \times 19\ \mu\text{m}$) supramolekularer, aus **1** aufgebauter Mikrotuben mit Vesikeleinschlüssen. Wir beobachteten ein klares

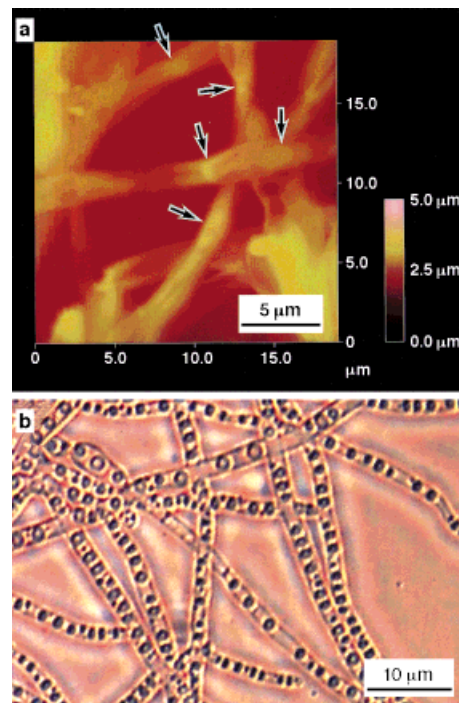


Abb. 1. a) AFM-Höhenaufnahme ($19\ \mu\text{m} \times 19\ \mu\text{m}$) von aus **1** aufgebauten Mikrotuben mit Vesikeleinschlüssen (durch Pfeile gekennzeichnet) und b) Phasenkontrast-lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrotuben (bei $25\ ^\circ\text{C}$ in Wasser).

Bild, ähnlich dem, das man mit Phasenkontrast- oder Dunkelfeld-Lichtmikroskopie erhält (Abb. 1b). Kugelförmige, hellere Bereiche (in Abb. 1a durch Pfeile gekennzeichnet) entsprechen topographisch höher liegenden Regionen und weisen auf den Einschluß von Vesikelaggregaten in diesem Kompartiment hin.^[15] Eine Querschnittsanalyse der Bereiche ohne und mit Vesikeleinschlüssen gaben Aufschluß über die Dicke der röhrenförmigen Membranen, die mit $< 100\ \text{nm}$ weniger als 30–40 Molekülschichten entspricht.^[10] Weiterhin weist eine hochaufgelöste AFM-Aufnahme der Röhrenoberflächen auf eine unregelmäßige hexagonale Anordnung der Peptidkopfgruppen hin.^[10] Diese Befunde zeigen, daß die AFM ein sehr nützliches Instrument zum Studium der molekularen Packung und der morphologischen Abmessungen supramolekularer Aggregate ist.

Abbildung 2 zeigt die Oberflächenmorphologie eines einzelnen Tubus. Die AFM-Aufnahme ($1.45\ \mu\text{m} \times 1.45\ \mu\text{m}$) läßt einen Riß in der Röhrenmembran erkennen. Man erkennt einige Bereiche, die sich wie Fischschuppen am oberen Rand der Röhre anordnen, sowie im Bereich des Risses stäbchenförmige Domänen, die parallel zusammengelagert sind. Die Oberflächen scheinen keine homogene kristalline Ordnung im Mikrometerbereich aufzuweisen. Die Durchmesser der Domänen am oberen Ende der Röhre betragen 20–100 nm;

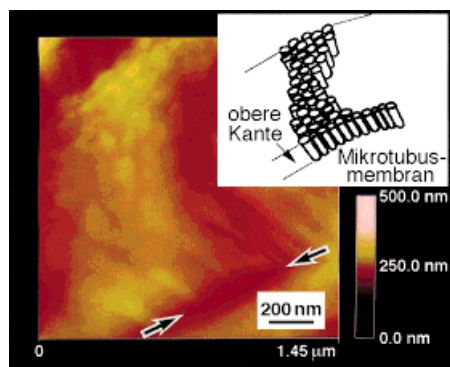


Abb. 2. AFM-Höhenaufnahme ($1.45 \mu\text{m} \times 1.45 \mu\text{m}$) des Mikrotubus sowie schematische Darstellung der schuppenartig angeordneten Domänen am oberen Rand und der stäbchenförmigen Domänen an der Kante der Röhre. Ein Riß in der Röhrenmembran ist mit Pfeilen markiert.

dies stimmt mit der Breite der stäbchenförmigen Domänen an der Kante überein. Dies deutet darauf hin, daß sich säulenartige Domänen zufällig zusammenlagern und so die Röhrenmembranen aufbauen (Abb. 3 a und b). Somit sollte eine

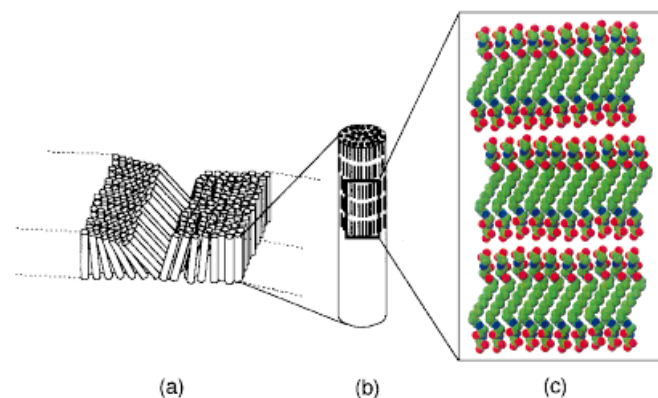


Abb. 3. a) Mikrotubusmembran, die sich aus mehreren Säulendomänen (b) zusammensetzt. c) Mögliche molekulare Anordnung innerhalb einer Säulendomäne.

hochaufgelöste AFM-Aufnahme des Röhrenrandes auch Auskunft über die vertikale molekulare Anordnung innerhalb der Säulendomänen geben. Solche Risse in der Röhrenmembran konnten bei dieser Art von Mikrotuben häufig beobachtet werden. Sie entstehen beim Trocknen und nicht etwa durch Deformation oder Beschädigung infolge von Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze. AFM-Untersuchungen in Wasser bestätigen die Richtigkeit dieser Interpretation: Die getrockneten Mikrotuben quollen wieder auf, und die anschließend aufgenommenen Bilder zeigten keine Risse in den Röhrenmembranen in wäßriger Lösung.

Abbildung 4 zeigt eine hochaufgelöste AFM-Aufnahme (Friktionsmodus, $8 \text{ nm} \times 8 \text{ nm}$) vom Rand der Röhren. Man erkennt parallele Reihen in einem Abstand von $0.44\text{--}0.50 \text{ nm}$. Unabhängig von der Bildposition und der Abtastgeschwindigkeit beobachteten wir immer dieselbe molekulare Orientierung und Anordnung. Die Aufnahme zeigt zwei $2.9\text{--}3.2 \text{ nm}$ voneinander entfernte hellere Zonen. Diese wurden den terminalen Peptidkopfgruppen der Bola-Struktur von **1**

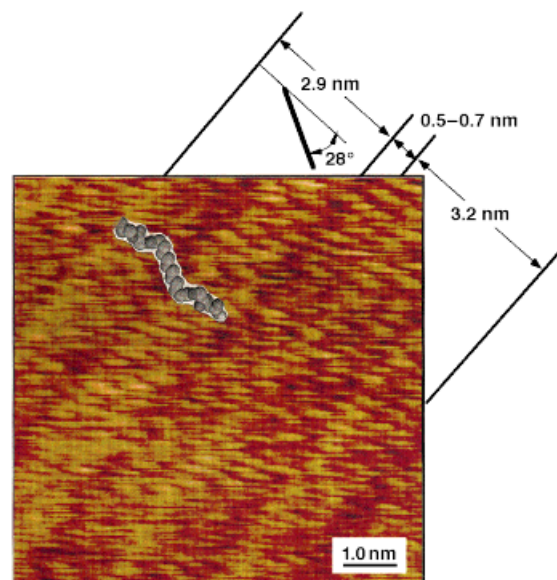


Abb. 4. Hochaufgelöste AFM-Friktionsaufnahme ($8.0 \text{ nm} \times 8.0 \text{ nm}$) vom Röhrenrand.

zugeordnet. Die AFM-Aufnahme läßt weiterhin dunklere Streifen erkennen; diese entsprechen den Alkylspacergruppen. Sie orientieren sich gegenüber der Normalen zur Schichtebene so, daß die Oligomethylenachse mit ihr einen Winkel von ungefähr 28° einschließt. Das Bild zeigt deutlich die an beiden Enden der Alkylkette geknickte Konformation der bolaamphiphilen Moleküle (Abb. 3 c). Die Bereiche in der Mitte des Moleküls sind wegen der kleineren Molekülvolumina der Methylengruppen im Vergleich zu denen der Peptidkopfgruppen dunkler. Diese Struktureigenschaften stimmen gut mit denen im Kristall (*ac*-Ebene) dieser Verbindung überein.^[18] Alternativ dazu könnten wir die Schichtzonen zwei Sätzen von Peptidkopfgruppen zuordnen, die zu benachbarten, aufeinander folgenden Schichten gehören. Die Bolaamphiphile würden dann durch die Bildung von Säure-Säure-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten in eine dichte Kristallpackung gebracht. Da die für dieses Modell berechnete Moleküllänge mit $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ im Vergleich zu der im Einkristall (2.72 nm) zu kurz ist, konnte die Möglichkeit einer solchen Molekülanordnung ausgeschlossen werden.

Der Abstand zwischen zwei Kopfgruppen aus benachbarten Schichten variiert zwischen 0.5 und 0.7 nm . Dies weist darauf hin, daß eher die Wechselwirkungen innerhalb der Schichten die supramolekulare Röhrenstruktur stabilisieren als die zwischen den Schichten. Dies erhärtet auch die Vorstellung, daß ein Netz aus Säure-Anion-Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Schicht des Mikrotubus vorherrscht, was durch FT-IR-Studien bestätigt wurde.^[10, 15] Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen benachbarter Schichten fördern dagegen die kristalline Ordnung und damit den Aufbau eines dreidimensionalen Kristalls.^[16, 18] Bisher wurde nur die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines langkettigen Carboxylates mit einem Kaliumkation beschrieben.^[19] Die Carboxylatgruppen von Kaliumpalmitat stehen sich im Abstand von ungefähr 0.3 nm gegenüber. Infolge der

Abstoßung zwischen den geladenen Carboxylatgruppen können die Kristallschichten dieser Seife äußerst leicht gegeneinander verschoben werden.^[20] Eine ähnliche Situation zeigen die AFM-Aufnahmen der Bolaamphiphil-Schichten in den supramolekularen Röhrenmembranen. Tatsächlich scheinen die monomolekularen Schichten von **1** leicht gestört in einer gewellten Anordnung vorzuliegen. Diese zeigt große Ähnlichkeit mit der P_{β} -Phase von Lecithin-Wasser-Gemischen.^[21]

Durch Kontakt-AFM konnte somit erstmals ein hierarchischer Aufbau von Strukturen (geknicktes Molekül – gestörte Schicht – Säulendomänen) als vertikales Profil der Mikrotubusmembranen direkt abgebildet werden.

Experimentelles

Supramolekulare Mikrotuben mit Vesikeleinschlüssen wurden aus dem Glycylglycin-Bolaamphiphil **1** (10 mM) in einer leicht alkalischen, wässrigen Lösung (pH \approx 8) hergestellt.^[10] Die Bildung der Mikrotuben mit einheitlichem Röhrendurchmesser (1.5–2.2 μ m) wurde über Phasenkontrast- und Dunkelfeld-Lichtmikroskopie bestätigt (Abb. 1b). Tröpfchen (20–30 μ L) der die Mikrotuben enthaltenden Lösung wurden auf einen gereinigten Glasträger (Matsunami-Mikro-Deckgläschen, vorgewaschen, S-1111) pipettiert und in einem Toyo-Living-Autotrockner (Typ FHO, Feuchtigkeit $15 \pm 5\%$) langsam in 14 h mit Luft getrocknet. Alle AFM-Messungen wurden mit einem Atomic-Force-Mikroskop von Digital Instruments Inc. (Santa Barbara, CA, Nanoscope IIIa) bei Raumtemperatur an der Luft durchgeführt. Wir arbeiteten mit dem AF-Mikroskop im Kontaktmodus mit einem Mikro-Siliziumnitrid-Hebelarm (Federkonstante 0.12 N m⁻¹). Die Bilder wurden im Höhen- oder im Friktionsmodus aufgenommen.

Eingegangen am 5. Mai 1998 [Z11821]

Stichwörter: Amphiphile • Kraft-Mikroskopie • Nanostrukturen • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] H. G. Hansma, S. A. C. Gould, P. K. Hansma, *Langmuir* **1991**, 7, 1051–1054.
- [2] J. Y. Josefowicz, N. C. Maliszewski, S. H. J. Idziak, P. A. Heiney, J. P. McCauley, A. B. Smith III, *Science* **1993**, 260, 323–326.
- [3] S. Chiang in *Scanning Tunneling Microscopy I* (Hrsg.: R. Wiesendanger, H. J. Guntherodt), Springer, Berlin, **1991**, S. 181.
- [4] S. M. Lindsay in *Scanning Tunneling Microscope and Spectroscopy* (Hrsg.: D. A. Donned), VCH, New York, **1992**, S. 335.
- [5] E. T. Kool, P. K. Hansma, M. Kashlev, S. Kasas, N. H. Thomson, B. L. Smith, H. G. Hansma, X. Zhu, M. Guthold, C. Bustamante, *Biochemistry* **1997**, 36, 461–468.
- [6] C. Bustamante, G. Zuccheri, S. H. Leuba, G. Yang, B. Samori, *Methods* **1997**, 12, 73–83.
- [7] I. Tuzov, K. Cramer, B. Pfannemuller, W. Kreutz, S. N. Magonov, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 656–659.
- [8] K. Craemer, S. Demharther, R. Muelhaupt, H. Frey, S. N. Magonov, I. Tuzov, M.-H. Whangbo, *New J. Chem.* **1996**, 20, 5–11.
- [9] K. Ariga, N. Yamada, M. Naito, E. Koyama, Y. Okahata, *Chem. Lett.* **1998**, 493–494.
- [10] M. Kogiso, S. Ohnishi, K. Yase, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir* **1998**, 14, 4978–4986.
- [11] J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565–1582.
- [12] F. M. Menger, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5987–5988.
- [13] C. F. von Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385–2392.
- [14] T. Shimizu, M. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2812–2818.
- [15] T. Shimizu, M. Kogiso, M. Masuda, *Nature* **1996**, 383, 487–488.
- [16] T. Shimizu, M. Kogiso, M. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6209–6210.
- [17] T. Shimizu, M. Masuda, M. Kogiso, M. Asakawa, *Kobunshi Ronbunshu* **1997**, 54, 815–828.

- [18] M. Kogiso, M. Masuda, T. Shimizu, *Supramol. Chem.* **1998**, im Druck.
- [19] J. H. Dumbleton, T. R. Lomer, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 301–307.
- [20] J.-H. Fuhrhop, J. Koenig in *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 186.
- [21] A. Tardieu, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1973**, 75, 711–733.

Der erste Anti-Zeotyp $\{[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2\text{-}(\text{CuCl}_4)]\text{[AlCl}_4\text{]}\}$: ein durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenes Gerüst**

James D. Martin* und Brian R. Leafblad

Zeolithe sind die archetypische Klasse poröser Gerüstmaterialien, deren Wirt-Gast-Wechselwirkungen für eine Vielzahl industrieller Verfahren maßgeschneidert wurde, z. B. für die Katalyse oder für Gastrennungen.^[1] Zeolithische Materialien sind aus silicatartigen Grundbausteinen aufgebaut, wobei die tetraedrisch koordinierten Kationen kovalent mit zweifach koordinierten Anionen (Sauerstoff) kovalent an eine Fülle von mikro- und mesoporösen Gerüststrukturen gebunden sind.^[2–4] Größe und Form der Porenstruktur werden dabei während der Synthese durch molekulare oder kationische Strukturdirektoren kontrolliert. Mit den „Charge-matching“-Methoden sind zahlreiche zeolithanalogue oxidische Gerüstmaterialien hergestellt worden, unter ihnen auch Gerüste, die reich an Übergangsmetallen sind, wie die kürzlich vorgestellten Cobaltphosphate.^[5] Wir stellten eine Erweiterung dieser „Charge-matching“-Techniken vor und stellten Halogenzeotypen $[\text{Cu}_n\text{Zn}_{m-n}\text{Cl}_{2m}]^{n-}$ her, direkte Analoga von Alumosilicaten, indem wir sowohl Gerüstanionen als auch -kationen ersetzten.^[6] Die Herstellung weiterer, nicht-oxidischer zeotypischer Materialien wurde in einer Übersicht veröffentlicht.^[4] Hier beschreiben wir erstmals eine „inverse“ Charge-matching-Strategie zum Aufbau einer anti-zeotypischen Gerüststruktur, bei der tetraedrisch koordinierte Anionen und zweifach koordinierte Kationen verknüpft werden.

Die Synthese offener Gerüstmaterialien vom strukturellen Antityp, bei dem die Positionen von Gerüstanionen und -kationen vertauscht sind (wie bei CaF_2 und Li_2O , die Fluorit- bzw. Antifluoritstruktur aufweisen), wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Beim Aufbau klassischer zeotypischer Gerüste wirken Nichtgerüstkationen oder -moleküle als Strukturdirektoren für anionische oder neutrale Gerüste. Unsere anti-zeotypischen Konstruktionen, bei denen tetraedrische Anionen über zweifach koordinierte Kationen miteinander verbrückt sind, lassen sich dagegen zur Herstellung von

[*] Prof. J. D. Martin, B. R. Leafblad
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)
Fax: (+1) 919-515-5079
E-mail: jdmartin@ncsu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CAREER award DMR-9501370 und CHE-9509532). J.D.M. ist Cottrell-Stipendiat der Research Corporation.