

Tabelle 1. Verschiebungen  $\Delta\delta_c$  der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von  $\beta$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in  $\text{D}_2\text{O}$ , ausgelöst durch verschiedene Gäste ( $1.0 \times 10^{-1}$  M).

Gast	$\Delta\delta_c$ [a]						$K[\text{M}^{-1}]$ [b]
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
D-5	+0.10	+0.05	+0.08	+0.07	+0.02	-0.01	9.4
D-6	+0.15	+0.06	+0.10	+0.07	+0.03	-0.07	14
7	+0.21	+0.17	+0.13	+0.17	+0.06	-0.04	56
D-10	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0
D-11	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0
L-13	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0

[a] Die chemischen Verschiebungen (relativ zu externem TMS) von  $\beta$ -CD ohne Gasteinfluß sind  $\delta_c = 102.9$  (C1), 82.2 (C2), 74.1 (C3), 73.1 (C4), 72.9 (C5), 61.4 (C6) (P. Colson, H. J. Jennings, I. C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8081–8087). Ein positives Vorzeichen für  $\Delta\delta_c$  entspricht einer Tieffeldverschiebung. [b] Die Assoziationskonstanten der  $\beta$ -CD-Gast-Komplexe wurden durch fluorimetrische Analyse ermittelt (vgl. Tabelle 2).

$10^{-2}$  M), die Zucker **10–14** dagegen nicht. Einige typische Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Analyse der Daten der Konkurrenzreaktionen<sup>[5, 6]</sup> liefert die Assoziationskonstanten  $K$  [Gl. (a)] von Tabelle 2. Der Trend bei den Konstanten für die Gäste **5**, **6**, **7**, **10**, **11** und **13** läuft mit dem bei den komplexierungsinduzierten Verschiebungen von  $\delta_c$  ( $\Delta\delta_c$ , Tabelle 1) parallel.  $K$  wird in der Reihe **8** > **9c** ~ **9t** ~ **7** > **1–6** kleiner. Die Abnahme von  $K$  bei den Aldopentosen gemäß **6** > **5** > **1** > **4** > **3** > **2** entspricht der Abnahme der Hydrophobien dieser Zucker<sup>[7]</sup>.

Tabelle 2. Assoziationskonstanten  $K$  für die  $\beta$ -CD-Gast-Komplexe [a].

Gast	$K[\text{M}^{-1}]$	Gast	$K[\text{M}^{-1}]$	Gast	$K[\text{M}^{-1}]$
D-1	5.3	D-6	14	D-11	ca. 0
D-2	0.7	7	56[b]	D-12	ca. 0
L-2	0.7	8	460[c]	D-13	ca. 0
D-3	1.0	9c	71	L-13	ca. 0
D-4	4.3	9t	61	D-14	ca. 0
D-5	9.4	D-10	ca. 0		

[a] Die Assoziationskonstanten sind Mittelwerte aus Fluoreszenzmesungen bei mindestens drei verschiedenen Gastkonzentrationen bei pH 6.8 und 25 °C. Fehlergrenze  $\leq 20\%$ . [b] Literaturwert[5] 47. [c] Literaturwert[4] ( $2.0 \times 10^{-3}$ ) $^{-1} = 500$ .

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß hydrophobe Wechselwirkungen zur Oligozucker-Zucker-Komplexbildung beitragen, allerdings nicht der einzige bestimmende Faktor sein können. Erstens würde die Korrelation zwischen  $K$  und der Lipophilie  $P$  bei der Komplexierung von Alkoholen durch  $\beta$ -CD<sup>[5]</sup> zu dem Schluß führen, daß selbst die Lipophilie von **6** für eine Bindung an  $\beta$ -CD nicht ausreichend ist<sup>[8]</sup>. Zweitens ist Fucose **13** hydrophober als die Aldopentosen **1–4**, und sein Methylglycosid **14** ist der am stärksten hydrophobe unter den hier untersuchten Zuckern, trotzdem werden sie von  $\beta$ -CD nicht gebunden. Dagegen ergaben diese Untersuchungen eine überraschende Selektivität für die Aldopentosen **1–6** gegenüber den Aldohexosen **10–14**. Diese Selektivität kann kaum von einer bevorzugten Furanose-Bindung herrühren, da der Furanose-Anteil bei Xylose **3** und Lyxose **4** in Wasser ca. 0<sup>[9]</sup> beträgt und das Pyranosid **6** die am besten gebundene Pentose ist. Folglich muß das Fehlen (Aldopentosen) oder Vorhandensein (Aldohexosen) eines Substituenten X am C-5-Zentrum eines Pyranoseringes der entscheidende Faktor sein.

Daß sowohl die hydrophile  $5\text{-CH}_2\text{OH}$ -Gruppe (bei **10–12**) als auch die hydrophobe  $5\text{-CH}_3$ -Gruppe (bei **13** und **14**) inhibieren, weist auf eine sterische Ursache hin. Dies spricht gegen einen *axialen* Bindungsmodus mit einem minimalen sterischen Effekt des Substituenten X, bei dem einige hydro-

phile Ring-OH-Gruppen eines gebundenen Zuckers der hydrophoben Wand von  $\beta$ -CD ausgesetzt wären. Wenn dagegen der polare Cluster aus den 1-, 2-, 3- und 4-OH-Gruppen einer gebundenen Pyranose in einer relativ polaren Region in der Nachbarschaft des  $\beta$ -CD-Randes bleibt, können das Ring-Sauerstoffatom und C-5 mit dem Substituenten X im Hohlraum Platz finden, wenn X = H ist, aber aus sterischen Gründen nicht, wenn X =  $\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3$  ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die hydrophoben Anteile bei der Zuckerkomplexierung durch  $\beta$ -CD augenscheinlich sind. Polare Wechselwirkungen der OH-Gruppen des gebundenen Zuckers mit dem Wasser und/oder den  $\beta$ -CD-OH-Gruppen haben jedoch ebenfalls großen Einfluß auf die Struktur des Komplexes und folglich auf die Selektivität bei der Zuckerbindung.

Eingegangen am 16. Dezember 1991 [Z 5075]

- [1] I. Eggene, B. Fenderson, T. Toyokuni, B. Dean, M. Stroud, S. Hakomori, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 9476–9484; N. Kojima, S. Hakomori, *ibid.* **1989**, *264*, 20159–20162.
- [2] Y. Aoyama, Y. Tanaka, S. Sugahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5397–5404; R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1497–1498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1407–1408.
- [3] M. L. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, 1977; W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343–361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344–362; R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170–177; I. Tabushi, *ibid.* **1982**, *15*, 66–72.
- [4] I. Tabushi, N. Shimizu, T. Sugimoto, M. Shiozuka, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7100–7102; J. Franke, F. Merz, H. W. Lorensky, W. M. Muller, W. Werner, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 471–478; G. C. Catena, F. V. Bright, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 905–909; H.-J. Schneider, T. Blatter, S. Simova, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1996–2000.
- [5] Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2808–2814.
- [6] K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley-Interscience, New York, 1987, S. 175–183.
- [7] M. Janado, Y. Yano, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 891–902; K. Miyajima, K. Machida, M. Nakagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2595–2599.
- [8]  $P$  ist der Verteilungskoeffizient des Alkohols im System Diethylether – Wasser; für **6** ist  $P \approx 0$ .
- [9] S. J. Angyal, V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1695–1710.

## Alkoxyalkylsubstituierte $\beta$ -Diketonat-Komplexe von Barium und Kupfer: inter- und intramolekulare Stabilisierung\*\*

Von William S. Rees, Jr.\*, Celia R. Caballero  
und Werner Hesse

*In memoriam Manfred L. Ziegler*

Gegenwärtig besteht starkes Interesse an der Entwicklung neuer Wege zur Herstellung von Materialien für die Elektronik<sup>[1]</sup>. Untersucht werden beispielsweise Sol-Gel-Prozesse für Pulver- oder Festkörperproben<sup>[2]</sup> und die Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) für dünne Oberflächenfilme<sup>[3]</sup>. Bariumhaltigen Materialien wird

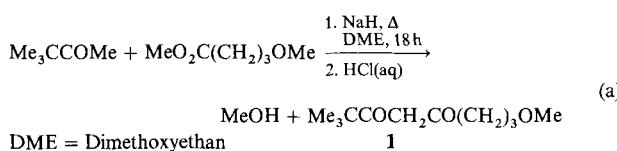
[\*] Prof. Dr. W. S. Rees, Jr., Dr. C. R. Caballero, Dr. W. Hesse  
Department of Chemistry and  
Materials Research and Technology Center  
The Florida State University  
Dittmer Laboratory of Chemistry Unit One, MS: B-164  
Tallahassee, FL 32306-3006 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der United States Defense Advanced Research Projects Agency (Förderungsnummer MDA 972-88-J-1006) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktorandenstipendium für W. H.) gefördert. Wir danken D. A. Moreno für die Aufnahme des UV/VIS-Spektrums von Verbindung **2** sowie der Firma CAChe für die Möglichkeit, die Geometrie von Verbindung **3** zu berechnen.

aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften<sup>[4]</sup> besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Wir versuchen, den Dampfdruck von Bariumverbindungen zu erhöhen und dabei gleichzeitig deren thermische Stabilität in der Gasphase aufrechtzuerhalten – zwei Schlüsseleigenschaften einer für CVD-Zwecke brauchbaren Verbindung<sup>[3]</sup> –, und haben kürzlich die intermolekulare Stabilisierung von Barium-bis- $\beta$ -diketonaten<sup>[5]</sup>, die intramolekulare Stabilisierung von Bis- $\eta^5$ -cyclopentadienylbarium-Verbindungen<sup>[6]</sup> und die intramolekulare Stabilisierung von Barium-bis(oligoalkoxyalkoxiden)<sup>[7]</sup> näher untersucht. Zwar bot jede dieser neuen Verbindungen deutliche Vorteile gegenüber bereits bekannten CVD-Startmaterialien<sup>[8]</sup>, doch unterliegt jede auch bestimmten Limitierungen, die einem breiten Einsatz in der Herstellung dünner Filme im Wege standen.

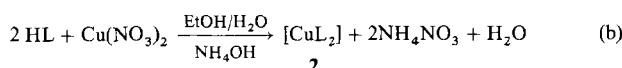
Die Einschränkungen waren im Fall der Verbindungsklasse  $[\text{Ba}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{ER}_m\}]_2$  ( $n = 2, 3$ ;  $\text{ER}_m = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{NMe}_2$ ) die pyrophore Natur der Substanzen<sup>[6]</sup>, im Falle von  $[\{\text{Ba}(\text{tmhd})_2 \cdot 2\text{NH}_3\}]_2$  (tmhd = 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) die Langzeitinstabilität bei Anwendungstemperatur<sup>[5]</sup> und bei Verbindungen der Klasse  $[\text{Ba}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}\}]_2$  ( $n = 2, 3$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) ihre Instabilität in der Gasphase<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun über die Herstellung einer neuen Klasse von Liganden, nämlich über alkoxyalkylsubstituierte  $\beta$ -Diketone, und ihre Verwendung zur Herstellung neuer Haupt- und Übergangselementkomplexe.

Aufbauend auf unseren Untersuchungen zur Herabsetzung des Assoziationsgrads von  $[\{\text{Ba}(\text{tmhd})_2\}]_3, 4$  durch intermolekulare Addition von Lewis-Basen<sup>[5]</sup> und der Isolierung monomerer „muschelschalen“-förmiger (clam shell) Oligoalkoxyalkoxide<sup>[7]</sup>, berichten wir nun über eine erfolgreiche intramolekulare Stabilisierung. Dazu wird das hinlänglich bekannte  $\beta$ -Diketonat-Ligandengerüst um einen „Skorpionenschwanz“ (scorpio tail) verlängert. Die Synthese des Liganden 2,2-Dimethyl-8-methoxyoctan-3,5-dion 1 verläuft über eine Claisen-Kondensation [Gl. (a)]. Diese Syn-



these ist noch nicht optimiert, doch genügt die Ausbeute an **1** (66 %), um es zu charakterisieren und seine Ligandeneigenschaften nach Deprotonierung an der aciden Methyleneinheit zwischen den beiden Carbonylgruppen untersuchen zu können.

Gemäß Gleichung (b) wurde  $[\text{CuL}_2]$  **2** ( $\text{HL} = \mathbf{1}$ ) aus deprotoniertem **1** und  $\text{Cu}^{2+}$ -Salz hergestellt<sup>[9]</sup>. Die Struktur



des Produkts  $[\text{CuL}_2]$  **2** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Die Liganden sind in der Elementarzelle übereinander gestapelt (Abb. 1b) und ein intermolekular schwach koordinierendes fünftes Sauerstoffatom ist 2.987 Å vom Kupferzentrum entfernt (Abb. 1c). Die Cu-O-Abstände in der Ebene betragen alle  $1.90 \pm 0.02$  Å, die Koordinationsgeometrie ist fast perfekt quadratisch-planar (Abweichung  $< 0.02$  Å). Die Wellenlänge der intensivsten Absorptionsbande im UV ( $\lambda_{\text{max}} = 298$  nm in THF) gibt keinen Hinweis auf merkliche Mengen eines Komplexes mit Fünffachkoordination (quadratisch-pyramidal) in Lösung. Zum Vergleich: Für  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  mit vierfach koordiniertem Zentralatom beträgt  $\lambda_{\text{max}} = 295$  nm (in THF). Wir erklären da-

her die sehr schwache Wechselwirkung zwischen je einem Kupferzentrum und einem fünften Sauerstoffatom im Festkörper eher als Packungseffekt und nicht als in erster Linie durch starke bindende intermolekulare Wechselwirkungen verursacht.

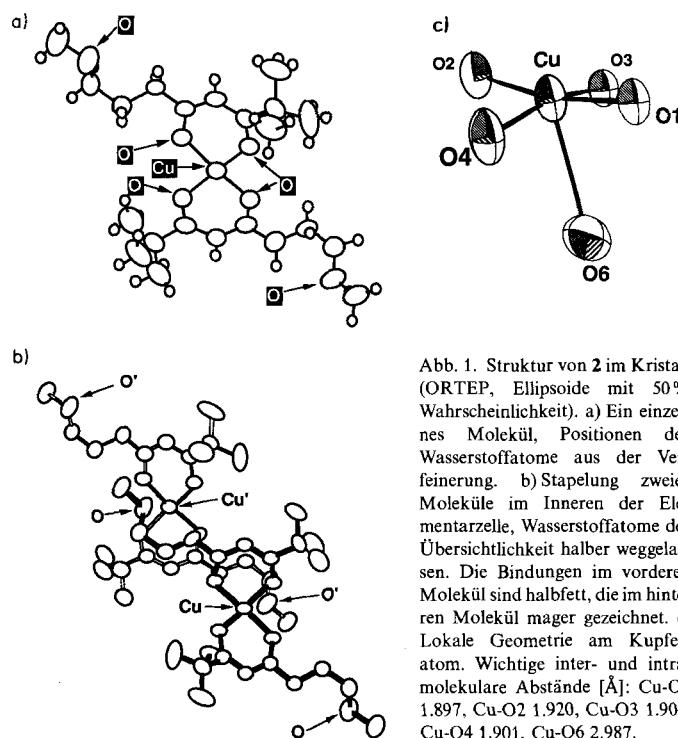
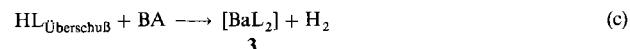


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). a) Ein einzelnes Molekül, Positionen der Wasserstoffatome aus der Verfeinerung. b) Stapelung zweier Moleküle im Inneren der Elementarzelle, Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. c) Lokale Geometrie am Kupferatom. Wichtige inter- und intramolekulare Abstände [Å]: Cu-O1 1.897, Cu-O2 1.920, Cu-O3 1.906, Cu-O4 1.901, Cu-O6 2.987.

Gemäß Gleichung (c) entstand  $[\text{BaL}_2]$  **3** in einer Redoxreaktion durch Umsetzung von elementarem Barium mit  $\text{HL}$  (**1**) unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{H}_{2(g)}$ . Diese neue Ba-



riumverbindung wurde durch Abdestillieren von überschüssigem  $\text{HL}$  rein isoliert und ihre Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse bestätigt. Sie ist in Benzol monomer. Es handelt sich hierbei unseres Wissens um die erste bei Standardbedingungen flüssige Bariumverbindung mit  $\beta$ -Diketonato-Liganden<sup>[11]</sup>. Die bislang vorliegenden Daten legen nahe, daß das Metallzentrum sechsfach koordiniert ist. Ein berechnetes Kalottenmodell (Abb. 2) stützt diesen Vor-

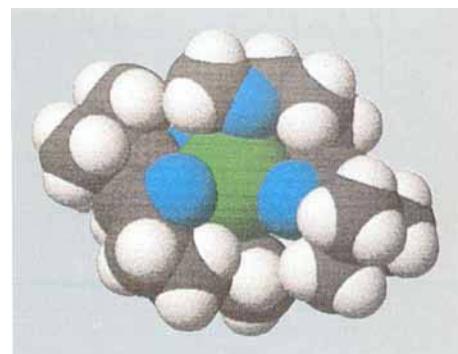


Abb. 2. Kalottenmodell der hypothetischen Struktur von Verbindung **3**, wie es mit dem Molekülmechanik-Programm von CAChe zur Energieminimierung erhalten wurde. Farbcodierung: weiß – Wasserstoff, schwarz – Kohlenstoff, hellgrün – Barium, blau – Sauerstoff.

schlag. In neueren Veröffentlichungen wird die intermolekulare Lewis-Basen-Stabilisierung monomerer Batrium-bis- $\beta$ -diketonate durch Kronenether<sup>[19]</sup> oder lineare Oligoether<sup>[12]</sup> beschrieben. Verbindung **3** ist jedoch unseres Wissens das erste Beispiel für einen basenfreien monomeren Barium(II)- $\beta$ -Diketonato-Komplex. Diese neue Ligandenklasse wird gegenwärtig weiter untersucht.

### Experimentelles

**1** (HL): Unter trockenem, nachgereinigtem N<sub>2</sub> wurden 44.0 g (0.50 mol) Pinacolon tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer kräftig gerührten Suspension von 49.4 g (0.37 mol) MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOMe und 15.5 g (0.67 mol) NaH in 190 mL frisch destilliertem DME gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung unter starkem Rühren 18 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 70 mL konzentrierter wäßriger HCl zu der gebildeten orange-braunen Suspension gegeben. Eine geringe Menge eines weißen, wasserlöslichen Rückstands wurde verworfen. Die wäßrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (5 × 200 mL), die vereinigten organischen Fraktionen wurden über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und mit einem Rotationsverdampfer eingeengt. Die Destillation des Rückstands ergab reines **1** (K<sub>p</sub> = 45 °C bei 0.01 Torr) in 65.5% Ausbeute (49.0 g).

Spektroskopische Daten von **1**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.10 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.85 (m; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.35 (t; CH<sub>2</sub>CO), 3.30 (s; CH<sub>3</sub>-O), 3.35 (t; O-CH<sub>2</sub>), 5.50 (s; COCH<sub>2</sub>CO); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.13(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.83(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.02(COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.17(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 71.35(CH<sub>3</sub>-O), 94.98(COCH<sub>2</sub>CO), 195.50(COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 200.10(CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>). IR (KBr, Reinsubstanz):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2960 s, 2920 m, 2860 w, 1720 w, 1700 w, 1600 s, 1480 w, 1460 w, 1360 w, 1270 w, 1120 m, 1020 w.

**2**: In einem offenen Becherglas wurden 1.21 g (6.45 mmol) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20 mL destilliertes Wasser, 1.53 g (7.64 mmol) **1**, 20 mL EtOH (95%) und eine zur Bildung einer homogenen, klaren, dunkelblauen Lösung ausreichende Menge wäßriger NH<sub>3</sub>-Lösung (ca. 6 mL) gemischt. Die Lösung wurde mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3 × 50 mL), die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, auf 20 mL eingeengt, mit 60 mL Hexan überschichtet und 48 h bei – 20 °C belassen. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und an der Luft getrocknet. Fp. = 55–56 °C. Zur Röntgenstrukturanalyse [10] geeignete Kristalle von **2** wurden durch Kühlen einer Lösung der Substanz in Hexan (– 20 °C, 20 h) erhalten.

**3**: Unter trockenem, nachgereinigtem N<sub>2</sub> wurden bei Raumtemperatur 3.41 g (17.0 mmol) **1** auf einmal in einen Kolben mit Magnetrührer und 0.87 g (6.30 mmol) elementarem Barium gegeben. Man ließ röhren, bis keine Metallteilchen mehr zu sehen waren (5–6 h). Überschüssiges **1** wurde destillativ entfernt (10<sup>-2</sup> Torr, 45 °C), worauf eine klare viskose Flüssigkeit zurückblieb, die als Verbindung **3** identifiziert wurde; Ausbeute fast quantitativ.

Analytische Daten von **3**: Befriedigende CH-Analyse; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 535, ber. 600 g mol<sup>-1</sup>; TGA (N<sub>2</sub>, 1 atm); bis 270 °C 85%, bis 460 °C 46%, bis 600 °C 39%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00 (s), 1.10 (s), 1.85 (br m), 2.10 (br m), 2.40 (s), 3.20 (s), 3.40 (br m), 5.30 (s).

Eingegangen am 2. Januar 1992 [Z 5106]

- [1] Siehe z.B. *Better Ceramics Through Chemistry IV* (Hrsg.: B. J. J. Zelinski, C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ullrich), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 1112.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
- [3] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1989, S. 398ff.
- [4] a) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>; C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, J. Bechtold, D. Campbell, M. K. Wu, J. Ashburn, C. Y. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 405–407; b) (TlO)<sub>m</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> ( $m$  = 1, 2;  $n$  = 1, 2, 3); Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **1988**, *27*, 138–139; c) BaTiO<sub>3</sub>; T. L. Rose, E. M. Kellner, A. N. Scoville, S. E. Stone, *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*(10), 3706.
- [5] W. S. Rees, Jr., M. W. Carris, W. Hesse, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4479.
- [6] W. S. Rees, Jr., K. A. Dippel in *Chemical Processing of Advanced Materials* (Hrsg.: L. Hench), Wiley, New York, im Druck.
- [7] W. S. Rees, Jr., D. A. Moreno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1759.
- [8] Einen ausgezeichneten Überblick über die frühen Arbeiten auf diesem Gebiet geben; L. M. Tonge, D. S. Richeson, T. J. Marks, J. Zhao, J. Zhang, B. W. Wessels, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf in *Electron Transfer in Biology and the Solid State: Inorganic Compounds With Unusual Properties, Part III* (Hrsg.: M. K. Johnson, R. B. King, D. M. Kurtz, Jr., C. Katal, M. L. Norton, R. A. Scott), *Adv. Chem. Ser.* **1990**, *226*, 351–368.
- [9] J. A. T. Norman, G. P. Pez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 971.
- [10] Ein Kristall von **2** (Größe 0.8 × 0.6 × 0.3 mm<sup>3</sup>) wurde mit Zweikomponenten-Epoxidklebstoff an einer Glasfaser befestigt. Datensammlung auf einem automatischen Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer bei Raumtemperatur,  $\omega/2\theta$ -Scans im Bereich 2 °C < 2θ < 55°, Mo<sub>K<sub>α</sub></sub>-Strahlung ( $\lambda$  =

0.71073 Å). Raumgruppe *P*1 (Nr. 2);  $a$  = 9.444(2),  $b$  = 10.773(2),  $c$  = 13.220(2) Å;  $\alpha$  = 68.72(1),  $\beta$  = 84.32(1)°;  $V$  = 1238 Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.240 g cm<sup>-3</sup>. Zwei Standardreflexe (025, 312) wurden stündlich gemessen, Intensitätsschwankung < 2% während der gesamten Dauer der Datensammlung. Von 6010 gemessenen Reflexen waren 4356 beobachtet, 3616 mit  $I > 2\sigma(I)$  wurden zur Strukturlösung und -verfeinerung herangezogen (SDP-Programme von Enraf-Nonius). Im letzten Zyklus der Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergaben sich bei 262 Parametern Werte von  $R$  = 0.058 und  $R_{\text{w}}$  = 0.064, größte Restelektronendichte 0.880 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56191, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Eine gründliche Zusammenfassung der Daten von  $\beta$ -Diketonato-Metallkomplexen geben: R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, *Metal  $\beta$ -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, New York, 1978.
- [12] a) P. Van der Sluis, A. L. Spek, K. Timmer, H. A. Meinema, *Acta Crystallogr.* **1990**, *Sect. C 46*, 1741; b) R. Gardiner, D. W. Brown, P. S. Kirlin, A. L. Rheingold, *Chem Mater.* **1991**, *3*, 1053.

### Kovalente Bindung von Ferroceneinheiten an Glucose-Oxidase in inversen Micellen \*\*

Von Alexander D. Ryabov\*, Alexey M. Trushkin, Lidia I. Baksheeva, Raisa K. Gorbatova, Irina V. Kubrakova, Vadim V. Mozhava, Boris B. Gnedenko und Andrey V. Levashov

An Enzymen, die mit einer Elektrode direkt Elektronen austauschen können, besteht derzeit großes Interesse. Bei immer mehr nativen Enzymen wird gefunden, daß sie sich unter geeigneten Bedingungen als elektrochemisch aktiv erweisen<sup>[11]</sup>. Eine Alternative zu diesen mediatorfreien Systemen sind die pseudo-mediatorfreien Systeme, bei denen ein Mediator für den Elektronentransport an ein Redoxenzym gebunden ist<sup>[2, 3]</sup>. Zwar sind viele Mediatoren bekannt<sup>[4, 5]</sup>, doch erwiesen sich Ferrocenderivate<sup>[6]</sup> und Osmiumkomplexe<sup>[7]</sup> als am besten für FAD-abhängige Oxidases geeignet. Die vielen Studien zur Biochemie der Ferrocene<sup>[8]</sup> machen die Entwicklung einfacher Verfahren für die kovalente Bindung dieser Substanzen an Proteine unabdingbar. Die geringe Löslichkeit der Ferrocene in wäßrigem Medium ist hierbei jedoch sehr hinderlich, und die bekannten Verfahren<sup>[9]</sup> sind daher oft heterogener Natur. Darüber hinaus wird die Modifizierung normalerweise bei ziemlich hohen Konzentrationen an Harnstoff durchgeführt, die zu einer Denaturierung (Entfaltung) des Proteins führen, die nicht immer reversibel ist.

Eine mögliche Alternative, welche einerseits die Löslichkeitsprobleme behebt, andererseits die Denaturierung der

[\*] Prof. A. D. Ryabov [+], A. M. Trushkin, L. I. Baksheeva,

Dr. R. K. Gorbatova

Abteilung Chemie

G.-V.-Plekhanov-Institut für Nationalökonomie

Stremyanny per. 28, 113054, Moskau (Rußland)

Dr. I. V. Kubrakova

Institut für Geochemie und Analytische Chemie

Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)

Dr. V. V. Mozhava, B. B. Gnedenko, Dr. A. V. Levashov

Institut für Chemie

Staatliche Universität Moskau (Rußland)

[+] Gastwissenschaftler 1991/1992 am

Institut für Anorganische Chemie, Universität Witten/Herdecke  
Stockumer-Straße 10, W-5810 Witten-Annen

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil im Rahmen des wissenschaftlichen und technologischen Programms „Neue Methoden in der Biotechnologie“ der Gemeinschaft Unabhängiger Staaten (GUS) gefördert (Nr. 7-192). Wir danken Herrn S. Vakula für technische Hilfe. A. D. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.