

- Chem.* **1991**, 103, 1365–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1331–1333.
- [3] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.
- [4] a) J. Jazwinski, J. M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, J. Guilhem, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1691–1694; b) D. McDowell, J. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 385–386; c) M. G. B. Drew, D. McDowell, J. Nelson, *Polyhedron* **1988**, 7, 2229–2232; d) O. Kocian, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5069–5072; e) J. Hunter, J. Nelson, C. Harding, M. McCann, V. McKee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1148–1151; f) M. P. Ngwenya, A. E. Martell, J. Reibenspies, *ibid.* **1990**, 1207–1208.
- [5] C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana, A. Pagagni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1181–1182.
- [6] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 409–450; b) S. Jagadishwar Rao, C. I. Milberg, R. C. Petter, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 3775–3778, zit. Lit.
- [7] J. Suffert, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, C45–49.
- [8] R. Ziessel, J. Suffert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1105–1107.
- [9] R. M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 559–561.
- [10] C. Diaz, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, J. Suffert, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, C 54–60.
- [11] E. W. Neuse, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 287–295, zit. Lit.
- [12] a) G. W. Gokel, B. J. Garcia, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4, 317–320; b) I. Golberg, *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 3387–3390; c) E. Graf, Dissertation; Université Louis Pasteur, Straßburg, **1979**, S. 62; d) S. Buoen, J. Dale, P. Groth, J. Krane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1172–1174.
- [13] A. Cecon, G. Catelani, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 179–188.
- [14] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Poslethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215–3218.
- [15] A. Toth, C. Floriani, M. Pasquali, A. Chiesi-Villa, A. Gaetoni-Manfredotti, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 648.
- [16] Kristallstrukturanalyse von $4 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Cl}_3\text{Cr}_3\text{Cu}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 13.107(3)$, $b = 18.674(5)$, $c = 11.795(3)$ Å, $\alpha = 104.61(2)$, $\beta = 101.51(2)$, $\gamma = 81.80(2)^\circ$, $M = 1363.31$, $V = 2724.4$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.662$ g cm⁻³, $F(000) = 1372$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.58$ cm⁻¹. CAD-4-Diffraktometer, 20°C; 7815 Reflexe, davon 4637 mit $I > 3\sigma(I)$. Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der fehlgeordneten Sauerstoffatome einer ClO_4 -Gruppe anisotrop verfeinert. 709 Variable, $R = 0.060$, $R_w = 0.084$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] B. Rees, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 2516–2528.

Synthese und Struktur des Clusters $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$, eines anorganischen Cryptand-Komplexes**

Von Song-Ping Huang und Mercouri G. Kanatzidis*

Das gestiegene Interesse an der Synthese und strukturellen Charakterisierung löslicher Metall-Selenid-Komplexe beruht im wesentlichen auf der Strukturvielfalt dieser Verbindungen^[1–3]. Häufig können für ein gegebenes Metall-Ion M mehrere ihrer Zusammensetzung und Struktur nach unterschiedliche Komplexe aus dem System $\text{M}/\text{Se}_x^{2-}$ gebildet und isoliert werden^[4–7]. Wir haben beispielsweise bei Reaktionen zwischen Au^+ und mehreren Se_x^{2-} -Liganden ($x = 2–5$) drei verschiedene Komplexe isoliert und strukturell charakterisiert. Als erstes stellte sich heraus, daß ein Au^+ -Ion den Pentaselenid-Liganden Se_5^{2-} reduzieren kann, was die Au^{3+} -haltige Verbindung $[\text{Au}_2\text{Se}_2(\text{Se}_4)_2]^{2-}$ ergibt^[5a]. Zweitens werden mit kürzeren Polyselenid-Liganden wie Se_4^{2-} , Se_3^{2-} und Se_2^{2-} sieben- und achtegliedrige Ringe dimerer Au^+ -Po-

lyselenide, $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)]^{2-}$ bzw. $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_4)]^{2-}$, gebildet^[5b]. Ob sieben- oder achtegliedrige Ringe gebildet werden, kann über die Ligandengröße und das organische Gegenion gesteuert werden. Dies weicht von der gängigen Meinung ab, wonach die Metall-Ionen und nicht die Größe der verwendeten Polychalcogenid-Liganden die Strukturen der aus der Lösung isolierbaren Metallkomplexe bestimmen^[1–3, 8–9].

Wir haben nun das Natriumsalz des kleinstmöglichen Liganden, Se_2^{2-} , mit AuCN in Gegenwart von Et_4NCl umgesetzt. Im System $\text{Au}^+/\text{Se}_2^{2-}$ sind sowohl die $\text{Au}^+/\text{Au}^{3+}$ -Redoxchemie als auch der Effekt der Ligandengröße nicht mehr wirksam; dagegen kommt überraschenderweise ein neuer Faktor, die Wechselwirkung von Au^+ mit einem Alkalimetall-Ion (Na^+), als die strukturbestimmende Kraft ins Spiel. Bei dieser Umsetzung entstand ein neuartiger Cluster, $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ **1**, mit einem cryptatartig eingeschlossenen Na^+ -Ion.

Die Struktur von $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{1}$ wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse gesichert^[10]. Das Kristallgitter ist aus Et_4N^+ - und $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ -Ionen aufgebaut. Das $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ -Ion bildet, wie Abbildung 1 zeigt, einen nahezu idealen Würfel mit zwölf linear koordinierten Au-Atomen, die auf den Mittelpunkten der Kanten liegen, und acht trigonal koordinierten Se-Atomen, die die Würfecken besetzen. Das eingeschlossene Na^+ -Ion liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, das gleichzeitig das Zentrum des Würfels ist; die Abstände zu den Au-Atomen liegen zwischen 3.327(3) Å und 3.467(3) Å. Die Au-Se-Abstände sind im erwarteten Bereich und ähneln denen in $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)]^{2-}$ und $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_4)]^{2-}$ ^[5b]. Die Affinität des $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ -Käfigs zu Na^+ erinnert an das Verhalten organischer Cryptanden.

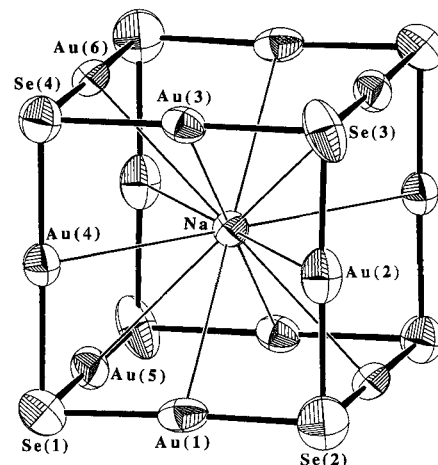


Abb. 1. Struktur von $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au(1)-Se(1) 2.400(7), Au(1)-Se(2) 2.414(8), Au(2)-Se(2) 2.402(8), Au(2)-Se(3) 2.400(8), Au(3)-Se(3) 2.417(7), Au(3)-Se(4) 2.408(6), Au(4)-Se(1) 2.428(7), Au(4)-Se(4) 2.401(6), Au(5)-Se(1) 2.399(7), Au(5)-Se(3) 2.404(7), Au(6)-Se(2) 2.401(7), Au(6)-Se(4) 2.402(6), Na-Au(1) 3.451(2), Na-Au(2) 3.391(3), Na-Au(3) 3.272(3), Na-Au(4) 3.369(3), Na-Au(5) 3.467(3), Na-Au(6) 3.306(2); Se(1)-Au(1)-Se(2) 177.8(2), Se(2)-Au(2)-Se(3) 177.8(2), Se(3)-Au(3)-Se(4) 178.0(2), Se(1)-Au(4)-Se(4) 179.6(2), Se(1)-Au(5)-Se(3) 178.2(3), Se(2)-Au(6)-Se(4) 179.1(2), Au(1)-Se(1)-Au(4) 85.8(2), Au(1)-Se(1)-Au(5) 90.5(2), Au(4)-Se(1)-Au(5) 85.9(2), Au(1)-Se(2)-Au(2) 91.1(3), Au(1)-Se(2)-Au(6) 88.2(2), Au(2)-Se(2)-Au(6) 86.7(2), Au(2)-Se(3)-Au(3) 86.0(2), Au(2)-Se(3)-Au(5) 92.1(2), Au(3)-Se(3)-Au(5) 88.0(2), Au(3)-Se(4)-Au(4) 92.4(2), Au(3)-Se(4)-Au(6) 89.5(2), Au(4)-Se(4)-Au(6) 93.2(2).

$[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ ist ein seltenes Beispiel für ein anorganisches Cryptat. So sehr man auch von der strukturellen Einfachheit von $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ verblüfft sein mag, die Bildung und Stabilisierung dieses ungewöhnlichen Komplexes gehorcht dennoch der chemischen Logik. Zunächst einmal er-

klären die starke Bevorzugung einer linearen Koordination durch Au^+ und die trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie von Se^{2-} den Aufbau eines Würfels, dessen Kantenmitten und Ecken von Atomen besetzt sind. Darüber hinaus ist die Größe des Würfelhohlraums, die durch die Au^+ - und die Se^{2-} -Radien vorgegeben ist, zufällig wie geschaffen für ein Alkalimetall-Ion, in diesem Fall Na^+ . Ein erwähnenswertes Charakteristikum eines Würfels ist, daß die Abstände vom Zentrum zu den Ecken länger sind als die Abstände vom Zentrum zu den Kantenmittelpunkten. Daher tritt das Na^+ -Ion eher mit den zwölf Au-Atomen als mit den acht Se-Atomen in Wechselwirkung. Es ist bekannt, daß das Au^+ -Ion eine derartige Affinität zu positiv geladenen Alkalimetall-Ionen hat; ähnliche Wechselwirkungen wurden bereits bei anderen Au^+ -Chalcogenid-Komplexen, z.B. $[\text{KAu}_9\text{Te}_7]^{4-}$ ^[12], $[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{en})_4]^{2-}$ (en = Ethylendiamin)^[12] und $[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{dmf})_2]^{2-}$ (dmf = *N,N*-Dimethylformamid)^[13] beobachtet. Die Bildung von $[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$ erfolgt somit nicht zufällig, sondern ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Größe des Würfelhohlraums und der Neigung von Au^+ zu Wechselwirkungen mit Alkalimetall-Ionen. Es sollte erwähnt werden, daß auch der S^{2-} -Ligand mit Au^+ oder Cu^+ würfelförmige Moleküle bilden kann^[14, 15]. Der $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ -Würfel ist an den Kanten stark verzerrt, da die Cu^+ -Atome aufgrund anziehender d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen untereinander von der idealen linearen Koordinationsgeometrie abweichen^[16]. Keine dieser Verbindungen enthält jedoch ein Alkalimetall-Ion.

Vergleicht man das Volumen der $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ - und $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ -Cluster, so ergibt sich, daß der Sulfid-Cluster um 12 % kleiner als der homologe Selenid-Cluster ist (98 \AA^3 gegenüber 111 \AA^3), was erklärt, warum sich das analoge $[\text{NaAu}_{12}\text{S}_8]^{3-}$ nicht synthetisieren läßt. Es läßt jedoch vermuten, daß $[\text{LiAu}_{12}\text{S}_8]^{3-}$ zugänglich sein könnte. Dagegen ist das Volumen von $[\text{Au}_{12}\text{Te}_8]^{4-}$ (136 \AA^3) um 23 % größer als das von $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$. Dies läßt darauf schließen, daß K^+ , Rb^+ oder sogar Cs^+ möglicherweise in einem solchen Würfel eingeschlossen werden könnten. Bei Versuchen zur Darstellung von $[\text{KAu}_{12}\text{Te}_8]^{3-}$ konnte jedoch lediglich das Dianion $[\text{K}_2\text{Au}_4\text{Te}_4(\text{dmf})_2]^{2-}$ ^[13] isoliert werden; dieses enthält durch ionische Wechselwirkungen zwischen K^+ und Au^+ zusammengehaltene $[\text{Au}_4\text{Te}_4]^{2-}$ -Schichten in einer eindimensionalen Anordnung. Momentan führen wir Versuche mit Rb^+ und Cs^+ durch.

Der Einschluß des Na^+ -Ions in $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ ist vielleicht nicht nur auf die passende Größe des Hohlraums zurückzuführen, sondern auch auf das Bestreben des Würfels, seine hohe negative Ladung zu verringern. Bei der Durchführung der Synthese mit K_2Se bildet sich kein entsprechendes Cryptat $[\text{KAu}_{12}\text{Se}_8]^{3-}$, vermutlich weil K^+ nicht in den $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ -Käfig hineinpaßt. Ein leerer $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ -Käfig konnte noch nicht isoliert werden. Es sollte erwähnt werden, daß ein vollständiger Einschluß von Na^+ -Ionen durch Metall-Chalcogenid-Komplexe auch bei $[\text{Na}_2(\text{Fe}_6\text{S}_9)(\text{SMe})_2]^{6-}$ ^[17] (bei dem die Na^+ -Ionen die Aggregation von zwei Fe_6S_9 -Clustern verursachen) und bei dem kürzlich beschriebenen $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$ ^[18] (bei dem zwei Na^+ -Ionen vollständig von dem ringförmigen $\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}$ -Cluster umschlossen werden) auftritt.

Das Fern-IR-Spektrum von festem $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{-I}$ zeigt eine einzelne Absorptionsbande bei 236 cm^{-1} . Diese kann eindeutig der Au-Se-Streckschwingung zugeordnet werden. Die gleiche Zuordnung wurde in den IR-Spektren von $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)]^{2-}$ und $[\text{Au}_2(\text{Se}_2)(\text{Se}_4)]^{2-}$ ^[5b] getroffen. Eine Lösung von $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{-I}$ in DMF ist bräunlichgelb, ihr UV/VIS-Spektrum zeigt keine charakteristischen Absorptionsbanden. Eine solche Lösung ergab ein einzelnes ^{23}Na -NMR-Signal bei $\delta = -12.0$ (bezogen auf NaBPh_4 in DMF bei $\delta = 0$).

Die Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals zeigt nicht nur, daß das Natrium-Ion eingeschlossen bleibt, wenn der Cluster in Lösung geht, sondern auch, daß das Na^+ -Ion – elektronisch gesehen – im Vergleich zum stark solvatisierten Na^+ -Ion der NaBPh_4 -Lösung gewissermaßen „nackt“ ist. Dies ist auf die ungewöhnliche Umgebung des Na^+ -Ions in dem Würfel zurückzuführen. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von **1** in DMF zeigt ebenfalls ein einzelnes Resonanzsignal bei $\delta = 758$ (bezogen auf Ph_2Se_2 in DMF bei $\delta = 460$). Die NMR-Daten lassen darauf schließen, daß **1** in Lösung intakt bleibt und das Anion O_h -Symmetrie hat.

Fassen wir zusammen: Durch Reaktion von AuCN mit Na_2Se in Gegenwart von Et_4NCl entsteht ein mehrkerniger Gold(i)-Selenid-Cluster, der als anorganischer Cryptand fungiert und das Alkalimetall-Ion einschließt. Aus der Stabilisierung der Käfigstruktur und der offensichtlichen Bedeutung von Alkalimetall-Gold-Wechselwirkungen ergeben sich interessante Perspektiven zur Ausnutzung solcher Wechselwirkungen für die Synthese neuer Käfigverbindungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten unter Stickstoff durchgeführt. Na_2Se wurde durch Auflösen der Elemente (im Molverhältnis 2:1) in flüssigem Ammoniak hergestellt. Sämtliche Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Käufliches AuCN wurde direkt verwendet.

Beim Zusatz von 25 mL Diethylether zu einem Reaktionsgemisch aus 45 mg AuCN (0.2 mmol), 25 mg Na_2Se (0.2 mmol) und 33 mg Et_4NCl (0.2 mmol) in 20 mL Methanol fiel ein blaßgelbes Pulver aus. Die Isolierung und Umkristallisation dieses Produkts durch langsame Diffusion in einer DMF/Ether-Lösung ($\approx 1:1$, Gesamtvolumen 20 mL) innerhalb von zwei Wochen ergab bernsteinfarbene, würfelförmige Einkristalle von $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]$. Die Gesamtausbeute der Synthese wurde auf ca. 33 % geschätzt (bezogen auf AuCN). Halbquantitative Elementaranalysen der Verbindung wurden mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) durchgeführt. Sie zeigten, daß das Produkt Gold und Selen im Verhältnis 3:1 enthält. Das experimentell erhaltene Röntgenbeugungsmuster von **1** stimmt mit dem aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten berechneten gut überein; dies zeigt, daß **1** homogen ist.

Eingegangen am 8. Januar 1992 [Z 5111]

CAS-Registry-Nummer:
 $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{-I}$, 141319-68-8.

- [1] M. G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161–195.
- [2] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–266.
- [3] J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 195–219.
- [4] a) R. W. M. Wardle, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1859–1866; b) J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1990**, *112*, 7400–7402.
- [5] a) M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4667–4669; b) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1991**, *30*, 3572–3575.
- [6] a) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1455–1466; b) M. G. Kanatzidis, S. Dhingra, *ibid.* **1989**, *28*, 2024–2026.
- [7] D. Fenske, S. Magull, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1011–1014.
- [8] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 745–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 742–757.
- [9] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, *5*, 323–340.
- [10] Kristalldaten für $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]$: triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.956(4)$, $b = 12.733(4)$, $c = 10.784(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.94(3)^\circ$, $\beta = 108.96(3)^\circ$, $\gamma = 113.63(2)^\circ$, $V = 1285(2) \text{ \AA}^3$ bei 23°C . $2\theta_{\text{max}}(\text{MoK}\alpha) = 45.0^\circ$. Zahl der gemessenen Reflexe: 3557. Zahl der Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$: 1872. $\rho_{\text{ber.}} = 4.40 \text{ g cm}^{-3}$. Empirische Absorptionskorrektur basierend auf Ψ -Scans und DIFABS-Korrektur [11] nach isotroper Verfeinerung aller Atome, $\mu = 396 \text{ cm}^{-1}$. Minimale und maximale Transmission 0.75 bzw. 1.39. Die Struktur enthält eine asymmetrische Einheit von $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]$. Es wurde gefunden, daß außer dem Na^+ -Ion auch eines der tetraedrischen Et_4N^+ -Ionen auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, was zu einer Fehlordnung der Ethylgruppen auf dieser Kationenlage führt. Die Verfeinerung der Atome in diesem Kation wurde mit einem Fehlordnungsmodell durchgeführt, in dem alle C-Lagen mit Ausnahme einer terminalen (C16) halb besetzt sind. C16 konnte nicht lokalisiert werden, seine Position wurde jedoch berechnet und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms MITHRIL gelöst und mit dem Programm TEXAN verfeinert. $R = 0.072$ und $R_w = 0.084$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggen-

- stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56044, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [12] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 412–413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 432–433.
- [13] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Phosphorous Sulfur Silicon Relat. Elem.*, im Druck.
- [14] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 695–696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 715–716.
- [15] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 293–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 311–312.
- [16] a) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2187–2189; b) K. M. Merz, R. Hoffmann, *ibid.* **1988**, 27, 2120–2127.
- [17] J.-F. You, B. S. Snyder, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6589–6591.
- [18] J. F. You, B. S. Snyder, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6589–6591.

Photolithographische Immobilisierung von Biopolymeren auf festen Trägern**

Von Lawrence F. Rozsnyai, David R. Benson, Stephen P. A. Fodor* und Peter G. Schultz*

Biomoleküle auf festen Trägern räumlich definiert (mit hoher Auflösung) immobilisieren zu können würde viele Anwendungen ermöglichen: von der Kraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM))^[1] bis hin zur Erzeugung von strukturierten Rezeptortableaus für Biosensoren und parallel durchführbaren Ligandenbindungs-Assays^[2]. Die Photolithographie dient in großem Umfang zum Aufbau elektrischer Schaltkreise; neuerdings wurde diese Technik auch zur räumlich definierten Synthese von Peptiden und Oligonucleotiden genutzt^[3]. Hier berichten wir über die Verwendung photolithographischer Techniken, um Biomoleküle räumlich definiert kovalent an eine funktionalisierte Glasoberfläche zu binden. Antikörper wurden schachbrettartig an eine Benzophenon-derivatisierte 500 × 500 µm²-Glasoberfläche gekuppelt und anschließend durch Epifluoreszenz-Mikroskopie detektiert.

Benzophenon wurde wegen seiner chemischen Stabilität, seines relativ kurzwelligen Absorptionsmaximums ($\lambda_{\max} \approx 350$ nm) und seiner hohen Effizienz als Kupplungsreagens gewählt^[4, 5]. Darüber hinaus reagiert Benzophenon aus dem n,π*-Triplettzustand mit den verschiedenartigsten C-H-Bindungen und sollte daher zur Immobilisierung vieler unterschiedlicher Biomoleküle mit einem breiten Spektrum an funktionellen Gruppen (inklusive Proteine und Nucleinsäuren) geeignet sein^[5]. Die Glasoberflächen wurden zuerst mit *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)-geschütztem 3-Aminopropyltriethoxysilan derivatisiert; dann wurden die Schutzgruppen mit 50proz. Trifluoressigsäure/CH₂Cl₂ entfernt. Das Glassubstrat wurde anschließend mit Ethyldiisopropylamin/CH₂Cl₂, Dimethylformamid (DMF), CH₂Cl₂ und EtOH gewaschen^[3]. Der *N*-Hydroxysuccinimid(NHS)-ester^[6] von 3-Benzoylbenzoesäure (100 mM in DMF) wurde danach an die Aminopropylgruppen auf dem Glassubstrat gekuppelt

(Abb. 1). Das derivatisierte Substrat wurde mit DMF, CH₂Cl₂ und EtOH gewaschen, und freie NH₂-Gruppen wurden durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid/Dimethylaminopyridin maskiert. Die Ausbeute des Kupplungsschrittes für Benzoylbenzoesäure wurde auf ca. 80% geschätzt^[7].

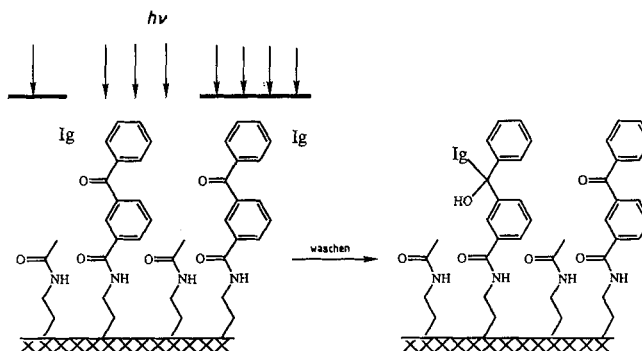


Abb. 1. Prinzip der lichtgesteuerten, räumlich definierten Immobilisierung des Proteins Ig auf einem festen Träger.

Um festzustellen, ob nun Biomoleküle räumlich definiert immobilisiert werden konnten, versuchten wir, ein 500 × 500 µm²-Schachbrettmuster von photoimmobilisierten Immunoglobulin(Ig)-Molekülen zu erzeugen. Eine 5 µm Lösung von Kaninchen-IgG Ig-1 (in 150 mM NaCl, 10 mM Na₂HPO₄, pH 7.4 (PBS-Puffer) und 0.05% Tween 20) wurde auf die Benzophenon-derivatisierte Oberfläche aufgetragen, und dann wurde durch eine 500 × 500 µm²-schachbrettartige Maske bestrahlt (Abb. 1)^[3]. Nach 30 min Belichtung mit einer Hochdruck-Quecksilberbogenlampe (12 mWcm⁻²) bei 300–400 nm wurde die Oberfläche mit PBS-Puffer unter Zusatz von 1% Rinderserum-Albumin (BSA) und 0.05% Tween gewaschen. Photoimmobilisiertes Ig-1 wurde durch Inkubation des Glassubstrates mit fluoreszenzmarkiertem, aus Ziegen gewonnenem Anti-Kaninchen-IgG Ig-2 markiert. Die fluoreszierenden Regionen wurden im Epifluoreszenz-Mikroskop ($\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm; $\lambda_{\text{em}} > 520$ nm) detektiert^[8].

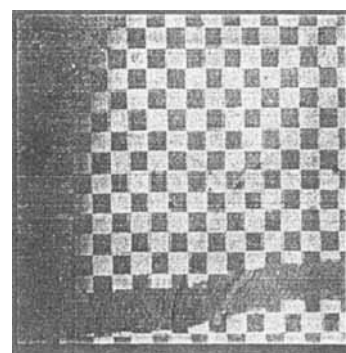


Abb. 2. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme nach räumlich definierter Kupplung und Fluoreszenzmarkierungen. Helle Bereiche entsprechen einer höheren Fluoreszenzintensität.

Das fluoreszierende Schachbrettmuster (Abb. 2) zeigt, daß die Antikörper Ig-1 durch eine räumlich begrenzte photochemische Kupplungsreaktion in bestimmten Regionen kovalent an den Träger gebunden sind. Nicht belichtete Regionen des Schachbrettmusters sind dunkel, belichtete Regionen sind wegen des fluoreszierenden Ig-2 · Ig-1-Komple-

[*] Dr. S. P. A. Fodor
Affymax Research Institute
4001 Miranda Ave., Palo Alto, CA 94304 (USA)
Prof. P. G. Schultz, L. F. Rozsnyai, D. R. Benson
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, die Division of Material Sciences sowie die Division of Energy Biosciences des U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098) gefördert. Wir danken Suzanne Gruber und Steven Sundberg für ihre Hilfe.