

4: 0.14 g fein geschnittenes Lithium (0.02 mol) wurden in 10 mL wasserfreiem THF suspendiert. Dazu wurden innerhalb von 10 min 6.2 g (0.01 mol) Tris[*p*-(3-phenylpropyl)phenyl]phosphan in 100 mL THF aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren getropft. Die resultierende tiefrote Lösung wurde noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 0.93 g *tert*-Butylchlorid (0.01 mol) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 15 min unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die Lösung auf 10 mL eingeengt und 80 mL wasserfreies, entgastes Pentan zugegeben. Ein dunklerroter, viskoser Rückstand (3) schied sich bei -78°C ab. Das rote Öl wurde in 50 mL THF gelöst und 2.0 g (4.9 mmol) (*S,S*)- oder (*R,R*)-2,4-Pentandiyllditosylat in 10 mL THF zugegeben. Nach 10 h wurde das Lösungsmittel entfernt, und es blieb ein hellgelbes Öl zurück. Dieses wurde in 40 mL Diethylether gelöst und die Lösung dreimal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit MgSO_4 getrocknet und ihr Volumen auf ungefähr 10 mL eingeengt. Nach Zugabe von 30 mL Methanol wurde ein hellgelbes Öl als Reaktionsprodukt (4) erhalten. Ausbeute: 3.2 g (71%).

^{31}P -NMR-Daten von 3 und dem aus ihm durch Deuterolyse gebildeten sekundären Phosphan in THF: 3: -25.97 (s); Deuterium bis [*p*-(3-phenylpropyl)phenyl]phosphan: $\delta = -43.06$ (*t*, $^1\text{J}(\text{D},\text{P}) = 32.7$ Hz).

Physikalische Daten von 4: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.87$ {dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.7$, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 15.4$ Hz, 6H, $(16\text{CH}_3)_2$, 1.31 {* quin., $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) + ^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 6.9$ Hz, 2H, $(18\text{CH}_2)_2$, 1.86 {m, 8H, $(8\text{CH}_2 + (8')\text{CH}_2$ }, 2.37 {m, 2H, $(17\text{CH} + (17')\text{CH}$ }, 2.53 {m, 16H, $(7\text{CH}_2 + (7')\text{CH}_2 + (9)\text{CH}_2 + (9')\text{CH}_2$ }, $7.01 - 7.30$ (m, 30H, aromatische Protonen); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.72$ {d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.1$ Hz, 2C, $(16\text{CH}_3 + (16')\text{CH}_3$ }, 27.49 {*t, 2C, $(17\text{CH} + (17')\text{CH}$ }, 32.64 {s, 4C, $(8\text{CH}_2 + (8')\text{CH}_2$ }, 35.18 {s, 4C, $(9\text{CH}_2 + (9')\text{CH}_2$ }, 35.42 {s, 4C, $(7\text{CH}_2 + (7')\text{CH}_2$ }, 36.54 (br. s, 1C, $(18\text{CH}_2)_2$ }, 125.72 {s, 4C, $(13\text{CH} + (13')\text{CH}$ }, 128.26 {s, 8C, $(12\text{CH} + (12')\text{CH} + (14)\text{CH} + (14')\text{CH}$ }, 128.38 {s, 8C, $(11\text{CH} + (11')\text{CH} + (15)\text{CH} + (15')\text{CH}$ }, 133.62 {d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 21.1$ Hz, 8C, $(3)\text{CH} + (3')\text{CH} + (5)\text{CH} + (5')\text{CH}$ }, 142.51 {d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 50.3$ Hz, 8C, $(2)\text{CH} + (2')\text{CH} + (6)\text{CH} + (6')\text{CH}$ }, die Signale von (1)C, (4)C und (10)C treten nicht auf; ^{31}P -NMR: δ (in CDCl_3) = -1.80 (s), δ (in THF) = -2.30 (s); MS(FAB^+): m/z : 913 ($M + 1$).

5: 5 g der Verbindung 4 (5.5 mmol) wurden in einen 100 mL-Kolben gegeben; dieser wurde auf -78°C abgekühlt, und danach wurden 20 mL 96proz. Schwefelsäure unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung ließ man langsam auf Raumtemperatur kommen und neutralisierte sie nach 6 h durch langsame Zugabe von 20proz. NaOH. Der pH-Wert wurde auf 9 eingestellt; das Endvolumen betrug ungefähr 120 mL. Nach Zugabe von 720 mL Methanol wurde 30 min unter Rückfluß gekocht, die Lösung anschließend filtriert und der Niederschlag mit 200 mL heißem Methanol extrahiert. Nach zwei Extraktionen wurden die Filtrate vereint und das Lösungsvolumen auf 45 mL verringert. Durch die Zugabe von 270 mL Aceton wurde das Produkt 5 als weißer Feststoff ausgefällt; dieser wurde isoliert und getrocknet. Ausbeute: 6.1 g (84%).

Physikalische Daten von 5: ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 0.82$ {dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5$, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 15.5$ Hz, 6H, $(16\text{CH}_3)_2$, $(16')\text{CH}_3$ }, 1.17 {in, 2H, $(18\text{CH}_2)_2$ }, 1.81 {m, 8H, $(8\text{CH}_2 + (8')\text{CH}_2$ }, 2.38 {m, 2H, $(17\text{CH} + (17')\text{CH}$ }, 2.52 {m, 16H, $(7\text{CH}_2 + (7')\text{CH}_2 + (9)\text{CH}_2 + (9')\text{CH}_2$ }, 7.02 {m, 8H} + 7.24 (m, 8H) $\{ (12)\text{CH} + (12')\text{CH} + (14)\text{CH} + (14')\text{CH} + (11)\text{CH} + (11')\text{CH} + (15)\text{CH} + (15')\text{CH} \}$, 7.14 {m, 8H} + 7.64 {m, 8H} $\{ (2)\text{CH} + (2'\text{CH} + (6)\text{CH} + (6')\text{CH} + (3)\text{CH} + (3')\text{CH} + (5)\text{CH} + (5')\text{CH} \}$; ^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 16.33$ {d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 17.9$ Hz, 2C, $(16\text{CH}_3 + (16')\text{CH}_3$ }, 28.50 {*t, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 8.4$ Hz, 2C, $(17\text{CH} + (17')\text{CH}$ }, 33.98 {s, 4C, $(8)\text{CH}_2 + (8')\text{CH}_2$ }, 36.10 {br. s, 8C, $(9)\text{CH}_2 + (9')\text{CH}_2 + (7)\text{CH}_2 + (7')\text{CH}_2$ }, 36.97 {br. s, 1C, $(18\text{CH}_2)_2$ }, 127.08 {s, 8C, $(11)\text{CH} + (11')\text{CH} + (15)\text{CH} + (15')\text{CH}$ }, 129.35 {s, 8C, $(12)\text{CH} + (12')\text{CH} + (14)\text{CH} + (14')\text{CH}$ }, 129.52 {d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.7$ Hz, 8C, $(3)\text{CH} + (3')\text{CH} + (5)\text{CH} + (5')\text{CH}$ }, 134.78 {dd, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 19.4$, $^6\text{J}(\text{C},\text{P}) = 10.0$ Hz, 8C, $(2)\text{CH} + (2')\text{CH} + (6)\text{CH} + (6')\text{CH}$ }, 142.09 {s, 4C, $(10)\text{C} + (10')\text{C}$ }, 143.89 {s, 4C, $(4)\text{C} + (4')\text{C}$ }, 144.38 {d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 4.2$ Hz, 4C, $(1)\text{C} + (1')\text{C}$ }, 146.10 {s, 4C, $(13)\text{C} + (13')\text{C}$ }; ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = -1.11$ (s); MS ($\text{C}_{65}\text{H}_{66}\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_4$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$; FAB^+): m/z : 1343 ($M + \text{Na}^+$), 1321 ($M + \text{H}^+$), 1241 ($M - \text{SO}_3^-$), 967 ($M\text{H}^+ - \text{R} - \text{SO}_3^- - \text{Na}^+$), 718 ($M - \text{PR}_2 + \text{Na}^+$), 648 ($\text{PR}_2 + \text{Na}^+$). C,H-Analyse berechnet für das Tetrahydrat: $\text{C}_{65}\text{H}_{74}\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{P}_2\text{S}_4$; C 56.05, H 5.37%; gef.: C 55.63, H 5.53%.

Eingegangen am 20. März,
veränderte Fassung am 5. Mai 1995 [Z 7811]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Hydrierungen · Sulfonierungen

[1] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524; b) B. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH* **1995**, *25*, 33.

[2] Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, F. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* **1989**, *8*, 542.

[3] a) C. Lensink, J. G. DeVries, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 235; b) J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste, D. Sinou, *J. Chem. Soc.* **1991**, 1684.

[4] a) I. Toth, B. E. Hanson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 890; b) I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *ibid.* **1990**, *1*, 913.

[5] K. Wan, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1262.

- [6] T. Bartik, B. B. Bunn, B. Bartik, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 164.
 [7] a) W. A. Herrmann, G. A. Albanese, R. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 811; b) W. A. Herrmann et al., DE-B 4435190.
 [8] H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761.
 [9] W. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1972.
 [10] U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, A. Müller, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1497.
 [11] I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *Organometallics* **1990**, *9*, 675.
 [12] J. Bakos, I. Toth, B. Heil, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 23.
 [13] F. Joó, P. Csiba, A. Bényei, *J. Chem. Soc.* **1993**, 1602.
 [14] a) A. Kumar, G. Oehme, P. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2197; b) R. Selke, C. Fackiam, H. Foken, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 369; G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, *71*, L1; I. Grassert, E. Paetzold, G. Oehme, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6605.

Photoschaltbare elektrische Kommunikation von Glucose-Oxidase und Glutathion-Reduktase mit Elektrodenoberflächen durch photoisomerisierbare Redoxvermittler**

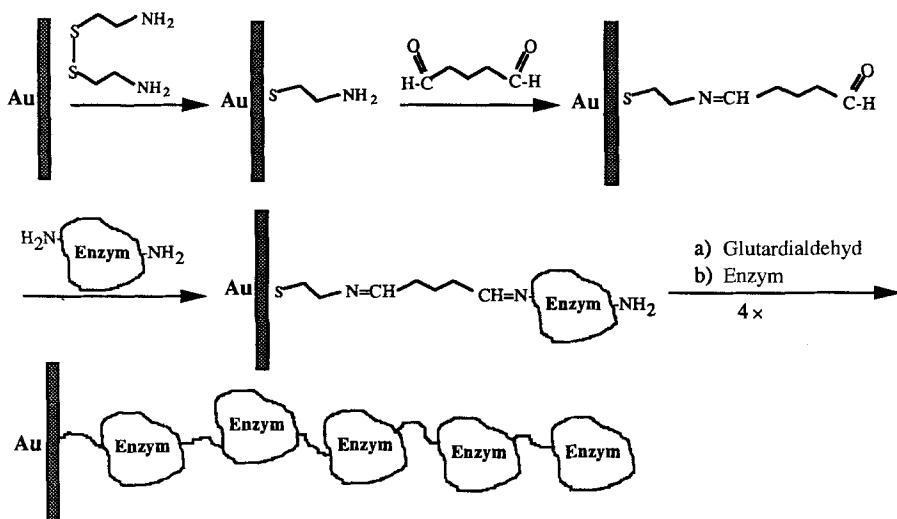
Mazzi Lion-Dagan, Sharon Marx-Tibbon, Eugenii Katz und Itamar Willner*

Die reversible photochemische Aktivierung und Desaktivierung von Biomaterialien, speziell auch von Enzymen, wird in jüngster Zeit intensiv erforscht^[1]. Die photochemische Kontrolle von Enzymaktivitäten wurde durch chemische Modifikation der Biokatalysatoren mit photoisomerisierbaren Komponenten^[2, 3], Immobilisierung der Biokatalysatoren in photoisomerisierbaren Polymeren^[4] und durch selektive Kopplung von Redoxproteinen an photoisomerisierbare, einlagige Grenzschichten erreicht^[5]. Photoschaltbare Redoxenzyme wurden zur amperometrischen Übertragung von optischen Signalen und deren Verstärkung eingesetzt^[5, 6]. Die Elektronenübertragung zwischen Redoxproteinen wie Glucose-Oxidase oder Nitrat-Reduktase und Elektrodenoberflächen wird von Elektronenüberträgern wie Ferrocenen, Bipyridiniumsalzen und Chinonen^[7–9] vermittelt. Der Entwurf von photoisomerisierbaren Elektronenüberträger könnte am Anfang eines neuen Verfahrens zur photochemischen Steuerung von Redoxenzymen stehen, wenn die photoisomeren Zustände des Überträgers durch den Biokatalysator unterschieden werden könnten. Wir berichten nun von der reversiblen photochemischen Aktivierung und Desaktivierung der elektrischen Kommunikation der Redoxproteine Glucose-Oxidase, GOD, und Glutathion-Reduktase, GR, mit Elektrodenoberflächen. Diese Aktivierung/Desaktivierung wurde im Falle der GOD mit dem Ferrocen-Nitrospiropyran, **1a**^[10] und im Falle der GR mit dem Bipyridinium-Nitrospiropyran **2a**^[12] als photoisomerisierbaren Elektronenüberträgern erzielt.

Die Enzyme GOD und GR wurden in Multilagen-Anordnung auf einer selbstorganisierten Monolage auf einer rauen Goldelektrode^[14] organisiert (Schema 1). Der Rauhigkeitsfaktor betrug 20. Dazu wurde zunächst eine Monolage Cystamin auf die Elektrode aufgetragen und anschließend mit Glutardialdehyd behandelt. Die resultierende Monolage wurde daraufhin

[*] Prof. I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, Dr. E. Katz
Institute of Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 972/6527715

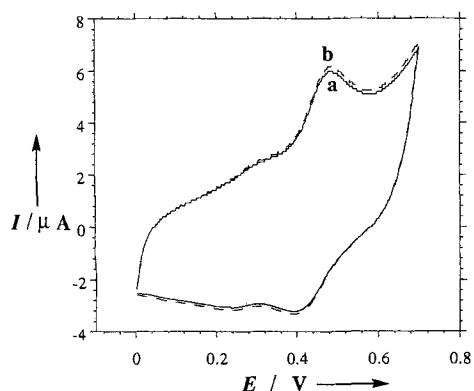
[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Science and Technology, Israel, und von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft gefördert.



Schema 1. Aufbau von übereinandergeschichteten Enzym-Monolagen auf den Oberflächen von Au-Elektroden.

mit dem entsprechenden Enzym umgesetzt. In einem zweistufigen Vorgang, der jeweils in der Modifikation der Enzymlage mit Glutardialdehyd und anschließender Reaktion mit dem Biokatalysator bestand, wurde eine definierte Zahl von Enzymlagen auf die unterste Enzymlage aufgebracht. Für die Versuche mit GOD und GR wurden fünf Lagen der jeweiligen Enzyme auf den Elektroden immobilisiert. Man sollte sich bewußt sein, daß diese Vorgehensweise zu quervernetzten Enzymlagen führt. Dabei ist aber die Oberflächendichte des Enzyms in jeder der aufgebrachten Lagen ähnlich groß^[17b].

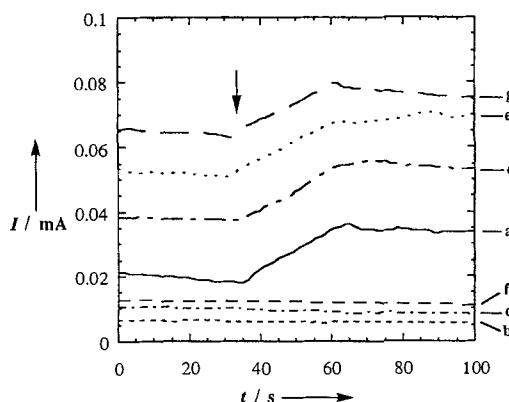
Das Ferrocen-Nitrospiropyran **1a** und das Bipyridinium-Nitrospiropyran **2a** lassen sich reversibel photoisomerisieren. Bestrahlung von **1a** oder **2a** mit Licht der Wellenlänge $360 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$ führt zur Photoisomerisierung in die entsprechenden Merocyanin-Formen **1b** bzw. **2b**. Eine weitere Bestrahlung der isomeren Merocyanin-Formen mit sichtbarem Licht der Wellenlänge $\lambda > 475 \text{ nm}$ stellt die Ferrocen- und Bipyridinium-Nitrospiropyane **1a** und **2a** wieder her. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben für das Ferrocen-Nitrospiropyran **1a** das Cyclovoltammogramm eines reversiblen Systems ($E^0 = +0.44 \text{ V}$ vs. SCE). Das Bipyridinium-Nitrospiropyran **2a** wies eine quasi-reversible Reduktionshalbwelle auf ($E^0 = -0.535 \text{ V}$ vs. SCE). Die Cyclovoltammogramme der Ferrocen- (Abb. 1) und Bipyridinium-Redoxeinheiten blieben

Abb. 1. Cyclovoltammogramm von a) Ferrocen-Nitrospiropyran **1a**, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$; b) Ferrocen-Nitromerocyanin **1b**, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, Na_2SO_4 , 0.05 M , und 0.01 M Phosphatpuffer, $\text{pH} = 7.0$ und $10\% \text{ v/v}$ Ethanol unter Verwendung der GOD-modifizierten Elektrode als Arbeitselektrode. Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} .

von einer Photoisomerisierung zu **1b** bzw. **2b** unbeeinflußt.

Abbildung 2 gibt die Steady-state-amperometrischen Antworten der GOD-Multilagen-Elektrode in Gegenwart des photoisomerisierbaren Elektronenüberträgers **1** und von Glucose wieder^[15]. Liegt der Elektronenüberträger als Ferrocen-Spiropyran **1a** vor, so führt die Zugabe von 4 mM Glucose (der Zugabezeitpunkt ist mit einem Pfeil gekennzeichnet) zu einem Stromfluß in der elektrochemischen Zelle (Kurve a). Dies legt nahe, daß elektrochemisch oxidiertes **1a** die Oxidation des GOD-Redoxzentrums vermittelt, das die Oxidation von Glucose katalysiert. Bestrahlung der Elektrolytlösung mit Licht der Wellenlänge $360 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$ hat die Isomerisierung von **1a** zu **1b** zur Folge und einen Hintergrundstrom (Kurve b).

Dieses Ergebnis legt nahe, daß das Ferrocen-Merocyanin **1b** keine Elektronen von GOD übertragen kann, obwohl es sich leicht zum Ferrocen-Spiropyran-Kation oxidieren lässt. Die weitere Photoisomerisierung von **1b** zu **1a** durch Bestrahlung mit

Abb. 2. Amperometrische Antworten der GOD-modifizierten Elektrode nach mehrfacher Zugabe von Glucose, 4 mM (Zeitpunkt der Zugabe durch Pfeil gekennzeichnet). Die Kurven a, c, e und g geben die Steady-state-Ströme in Gegenwart des Elektronenüberträgers **1a**, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, wieder. Die Kurven b, d und f geben die Steady-state-Ströme in Gegenwart des Elektronenüberträgers **1b**, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, wieder. Die Elektrolytlösung besteht aus Phosphatpuffer, 0.01 M , $\text{pH} = 7.0$, und $0.1 \text{ M} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Das angelegte Potential entspricht $+0.55 \text{ V}$ (vs. SCE).

Licht der Wellenlänge $\lambda > 475 \text{ nm}$ stellt die ursprüngliche amperometrische Antwort in Folge der elektrochemisch biokatalysierten Oxidation von Glucose wieder her. Die erneute Zugabe von Glucose lässt den im System fließenden Strom wieder ansteigen (Kurve c) und bestätigt damit die Wirkung von **1a** als Elektronenüberträger für den Biokatalysator. Abermalige Isomerisierung von **1a** zu **1b** ergibt wieder den Hintergrundstrom (Kurve d). Wie sich daraus ersehen läßt, tritt die Mehrlagen-Anordnung von GOD dann in elektrische Verbindung mit der Elektrodenoberfläche, wenn sich der Elektronenüberträger im Ferrocen-Spiropyran-Zustand **1a** befindet, während die elektrische Interaktion im Photoisomer-Zustand **1b** unterbunden ist. Die elektrische Kommunikation des Biokatalysators mit der Elektrodenoberfläche läßt sich durch Photoisomerisierung des Elektronenüberträgers reversibel aktivieren und deaktivieren. Wie

bereits angemerkt, ist das Redoxpotential der Ferroceneinheiten in **1a** und **1b** identisch. Damit verursacht nur die Strukturisomerisierung der Überträgereinheiten die elektrokatalytische „EIN-AUS“-Aktivierung und -Desaktivierung von GOD.

Die Aktivität von Glutathion-Reduktase wurde auf ähnliche Weise mit dem Bipyridinium-Spiropyran **2a** als Elektronenübermittler photochemisch reguliert. Wie vorangegangene Untersuchungen gezeigt haben^[17c, 16], wirkt das Bipyridinium-Radikal-Kation als Elektronenüberträger für das Enzym, das die Reduktion von oxidiertem Glutathion katalysiert [Gl. (a); GSSG: oxidiertes Glutathion, GSH = Glutathion, GR: Glutathion-Reduktase, V²⁺: Bipyridinium-Elektronenträger]. Die mit fünf Lagen GR bedeckte Au-Elektrode wurde als Arbeitselektrode der elektrochemischen Zelle geschaltet^[15].



In Gegenwart des Bipyridinium-Nitrospiropyans **2a**, läuft die elektrochemisch biokatalysierte Reduktion von GSSG ungehindert ab (Bildungsgeschwindigkeit v von GSH = ca. 6 mM s⁻¹). Die Photoisomerisierung von **2a** zu **2b** mit Licht der Wellenlänge $360 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$ blockiert die Bildung von GSH. Dies legt nahe, daß das Enzym GR mit **2b** nicht elektrisch kommuniziert. Die folgende Photoisomerisierung von **2b** zu **2a** macht die elektrochemisch biokatalysierte Reduktion von GSSG wieder möglich. Damit ist die reversible elektrische Aktivierung/Desaktivierung des Enzyms durch Photoisomerisierung des Elektronenträgers über die Zustände **2a** und **2b** möglich (Abb. 3)^[17].

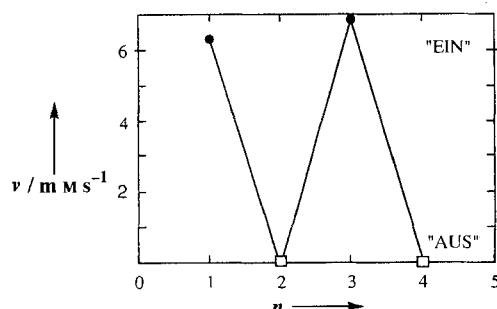
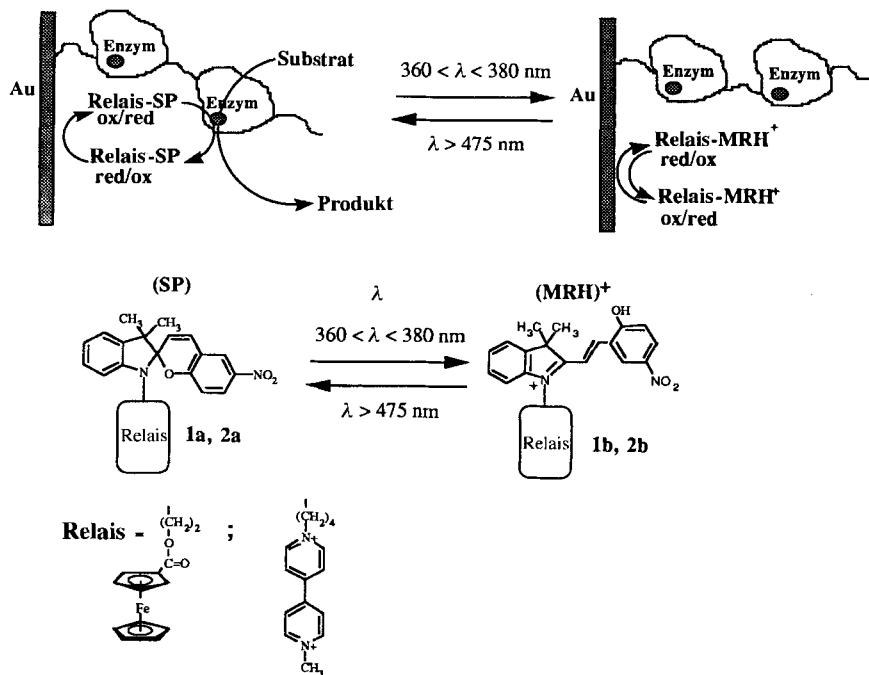


Abb. 3. Cyclic, photochemically triggered formation of GSH by the GR-Elektrode: ●: in Gegenwart von **2a**, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$; □: in Gegenwart von **2b**, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Das angelegte Potential entspricht -0.62 V (vs. SCE). v = Bildungsgeschwindigkeit von GSH; n = Zahl der Cyclen.

Wir schließen daraus, daß die Anwendung photoisomerisierbarer, redoxaktiver Elektronenträger eine neue Methode zur Steuerung der elektrischen Kommunikation von Redoxproteinen mit Elektrodenoberflächen ist. Die photoisomeren Zustände des Elektronenüberträgers kontrollieren die Redoxwechselwirkungen des Ladungsüberträgers mit dem Protein (Schema 2). Warum die Proteine mit den jeweiligen redoxaktiven Elektronenträgern im Merocyanin-Zustand nicht in Wechselwirkung treten, ist noch ungeklärt. Wir vermuten, daß sterische



Schema 2. Reversible photochemische Aktivierung/Desaktivierung von Enzymen in Gegenwart von photoisomerisierbaren Elektronenträgern.

Hinderungen oder abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Isomeren und den Proteinen oder der Umgebung ihrer aktiven Zentren den innigen Kontakt verhindern, der für eine elektrische Kommunikation der Schaltstelle mit dem Redoxzentrum des Enzyms notwendig ist.

Eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7578]

Stichworte: Elektrochemie · Enzyme · Photochemie · Supramolekulare Chemie

- [1] I. Willner, B. Willner in *Bioorganic Photochemistry – Biological Application of Photochemical Switches*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Morrison), Wiley, New York, 1993, S. 1.
- [2] I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3321.
- [3] I. Willner, S. Rubin, J. Wonner, F. Effenberger, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3150.
- [4] a) I. Willner, S. Rubin, T. Zor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4013; b) I. Willner, S. Rubin, R. Shatzmiller, T. Zor, *ibid.* **1993**, *115*, 8690.
- [5] M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7913.
- [6] M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2741.
- [7] a) I. Willner, N. Lapidot, A. Riklin, R. Kasher, E. Zahavy, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1428; b) I. Willner, A. Riklin, B. Shoham, D. Rivenzon, E. Katz, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 912; c) I. Willner, E. Katz, N. Lapidot, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1992**, *29*, 29.
- [8] a) P. N. Bartlett in *Biosensor Technology, Fundamentals and Applications* (Hrsg.: R. Buck, W. E. Hatfield, M. Umana, E. F. Bowden), Dekker, New York, **1990**, S. 95; b) W. Schuhmann, H.-L. Schmidt in *Advances in Biosensors*, Vol. 2 (Hrsg.: A. P. F. Turner), JAI Press, London, **1992**, S. 79.
- [9] Y. Degani, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2615.
- [10] **1a** wurde synthetisiert durch Reaktion von Ferrocencarbonsäure (0.5 g, 2.5 mmol) mit 1-(β -Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro(indolin-2,2'-2H-benzopyran) [11] (0.97 g, 2.75 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 mit *N,N*'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (0.57 g) und 1-Pyrrolidinopyridin (0.037 g) als Kupplungsreagentien.
- [11] E. L. Zajtseva, A. Prohoda, L. H. Kurkovskaya, R. R. Shifrina, N. S. Karash, D. A. Drapkina, V. A. Krongaus, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1973**, *10*, 1362.
- [12] **2a** wurde synthetisiert durch Alkylierung von *N*-methylpyridinium-4-pyridin mit 1-(4'-Iodbutyl)-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro(indolin-2,2'-2H-benzopyran) [13] in DMF bei 110 °C.
- [13] M. Aizawa, K. Namba, S. Suzuki, *Arch. Biochem. Biophys.* **1977**, *180*, 41.
- [14] E. Katz, D. D. Schlereth, H.-L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *367*, 59.

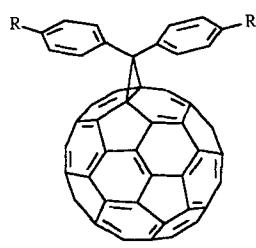
- [15] Alle elektrochemischen Experimente wurden unter Argon durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung eingesetzt, bei der die Enzym(Monolage)-Au-Elektrode als Arbeitselektrode, eine Kohlenstoffelektrode als Gegen-elektrode und SCE (Standard-Kalomelektrode) als Referenzelektrode geschaltet waren. Alle Experimente liefen bei Raumtemperatur (22 °C) ab. Die Isomerisierung der Nitrospiropyran-Elektronenüberträger **1** und **2a** zu **1b** bzw. **2b** wurde mit einer 18-W-Quecksilberstablampe (Oriel-6042) erreicht, die mit einem Langwellenfilter (360 nm < λ < 380 nm) ausgestattet war. Die Rückisomerisierung von **1b** und **2b** zu **1a** bzw. **2a** wurde durch Bestrahlung der Lösung mit einer 150-W-Xenon-Lampe erzielt, die mit einem Schott-Filter, $\lambda > 475$ nm ausgerüstet war.
- [16] I. Willner, A. Riklin, N. Lapidot, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6438.
- [17] Es sollte beachtet werden, daß die Photostimulierung von GR durch **2a** oder **2b** nur nach längerer Zeit der elektrochemisch biokatalysierten Reduktion von GSSG erkannt werden konnte, weil GR eine deutlich geringere Aktivität als GOD aufweist.

Elektrochemischer Nachweis von „Through-space“-Wechselwirkungen in Spiromethanofullerenen**

Matthias Eiermann, Robert C. Haddon, Brian Knight, Q. Chan Li, Michele Maggini, Nazario Martín, Toshinobu Ohno, Maurizio Prato, Toshiyasu Suzuki und Fred Wudl*

Buckminsterfullerenen C_{60} ^[1] kann effizient zu Methanofullerenen und Fulleroiden^[2] derivatisiert werden. Dagegen ist die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von C_{60} , aus der sich in Analogie zur klassischen Chemie benzoider aromatischer Systeme ein breites Spektrum von Anwendungen eröffnen könnte, nach wie vor eine Herausforderung^[3] geblieben.

Die mit Cyclovoltammetrie (CV) bestimmten elektrochemischen Eigenschaften von Diphenylmethanofullerenen **1**, die in den *p*- und *p'*-Positionen der Phenylgruppen mit elektronenschiebenden (electron donating groups, EDG) oder elektronenziehenden Gruppen (electron withdrawing groups, EWG) substituiert sind, hängen nicht von der Natur der funktionellen Gruppen ab^[4]. Im Gegensatz dazu zeigen spiroverknüpfte Ana-



[*] Prof. Dr. F. Wudl, Dr. M. Eiermann, B. Knight, Q. C. Li, N. Martín, T. Ohno, T. Suzuki

Institute for Polymers and Organic Solids

Departments of Physics and Chemistry, University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

Telefax: Int. + 805/893-4755
E-mail: wudl@physics.ucsb.edu

R. C. Haddon
AT & T Bell Laboratories, Murray Hill, NJ (USA)

M. Maggini
Centro Meccanismi Reazioni Organiche del CNR
Dipartimento di Chimica Organica, Padova (Italien)

M. Prato
Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Trieste (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch das MRL-Programm und die National Science Foundation über Award DMR-91-3048 und die Grants DMR-91-22536, DMR-91-11097 und CHE-89-08323 gefördert. M. E. ist der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und Prof. P. C. Ford, UCSB, für ihre Unterstützung im Rahmen eines Feodor-Lynen-Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet. M. P. und F. W. danken der NATO für ein Reisestipendium. N. M. dankt der Universidad Computense de Madrid für ein „Del-Amo“-Stipendium.

loga beachtliche Substituenteneffekte, für die wir die Bezeichnung „Perikonjugation“ vorgeschlagen haben^[5]. Wir berichten nun über unsere an 1,1-(4-Oxocyclohexa-2,5-dieno)- und 9,9-Fluorenofullerenen gesammelten experimentellen Befunde und stellen die daraus abgeleiteten Schlußfolgerungen vor.

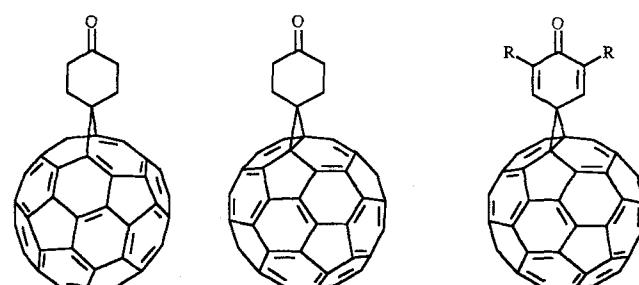
Die direkteste Methode, den Einfluß von Addenden auf die elektronischen Eigenschaften von C_{60} zu studieren, ist die Cyclovoltammetrie. Die CV-Messungen wurden in *o*-Dichlorbenzol durchgeführt, weil in diesem Medium im Falle von C_{60} vier Reduktionswellen detektiert werden können^[6] und die untersuchten spiroverknüpften Methanofullerene darin am besten löslich sind. Da in einigen der gemessenen Cyclovoltammogramme mehrere irreversible Prozesse erkennbar sind, werden in Tabelle 1 und im Text die Peakpotentiale anstelle der üblichen gemittelten Potentialwerte angegeben und diskutiert. Alle beschriebenen Verbindungen wurden nach gängigen Methoden synthetisiert^[2, 7].

Tabelle 1. Peakpotentiale *E* der Reduktionen in mV gegen Ferrocen/Ferrocenium; die experimentellen Ungenauigkeiten betragen ± 5 mV.

Verb.	<i>E</i> _(1, red.)	<i>E</i> _(2, red.)	<i>E</i> _(> 2, red.)
C_{60}	-1123	-1455	-1913, -2383
1 (R = H)	-1151	-1531	-2031
2a	-1158	-1550	-2010, -2379 [d]
2b	-1164	-1554	-2044, -2504
3	-1081 [b, f]	-1559 [f]	
4	-1097 [e]	-1620 [d]	-2037
5	-1042 [a]	-1197 [a]	-1602, -2016
6	-1143	-1501	-1703, -2073
7 [12]	-1176	-1541 [a, b]	-1915, -2070
8	-1070 [a]	-1383 [a]	-1516 [d], -1942 [d], -2092 [d], -2477 [d]
9	-1175	-1479	-1615, -2235
10 [12]	-1249	-1590 [a-c]	-2045, -2311
11	-1040 [a]	-1352 [a]	-1523 [d], -1933 [d], -2045 [d], -2444 [d]
12 [12]	-1150 [a]	-1510 [a]	-1627 [d], -1894 [d], -2063 [d], -2293 [d]
13	-1073 [a]	-1368 [a]	-1573 [d], -2010 [d], -2391 [d]

[a] Irreversibel. [b] Peakposition ist abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. [c] Erscheint bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten strukturiert. [d] Die Reversibilität konnte nicht zweifelsfrei festgestellt werden. [e] Zwei-Elektronen-Prozeß. [f] Vorschubgeschwindigkeit 10 mVs^{-1} .

Die 5/6- und 6/6-Isomere **2a** bzw. **2b** des 1,1-(4-Oxocyclohexa-2,5-dieno)-Derivats von Buckminsterfullerenen konnten voneinander getrennt werden und damit ihre Eigenschaften mit CV separat untersucht werden. Ihre ersten Reduktionen sind vollständig reversibel und treten bei Potentialen von -1158 bzw. -1164 mV (gegen Ferrocen/Ferrocenium) auf, was in dem für „normale“ Methanofullerenen typischen Bereich liegt^[2, 8]. Im Vergleich dazu ist die Reduktion des 6/6-Addukts **3** mit zwei



2a

2b

3: R = H

4: R = Bu

5: R = Me