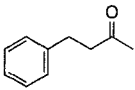
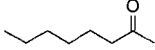

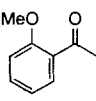
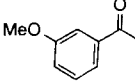
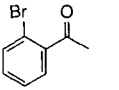
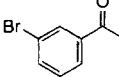
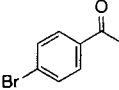



Tabelle 2. Ergebnisse der Reduktion unterschiedlicher Ketone mit 0.1 Äquiv. **1a** als Katalysator und 1.1 Äquiv. Catecholboran jeweils nach 1 h Reaktionszeit.

Keton	(S)/(R)	Umsatz [%]
	65:35	100
	67:33	100
	79:21	100
	80:20	100
	85:15	100
	74:26	100
	88:12	95
	91: 9	95
	91: 9	100

Überschuß zugegebenes  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  hingegen führt zur Bildung eines Titaniederschlags.

Um auszuschließen, daß die asymmetrische Induktion auf einer Wechselwirkung von eventuell im Überschuß vorhandenem Liganden mit dem eingesetzten Boran beruht, wurden Kontrollexperimente mit Ligand, aber ohne Titanatetraisopropoxid durchgeführt. Die Reduktion verlief bei diesen Experimenten deutlich langsamer und ergab nur racemisches Produkt (siehe Tabelle 1).

Über den Mechanismus der Reaktion läßt sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekulieren. Eine Betrachtung des Systems Titanat-Acetophenon-Catecholboran nach dem sterischen Modell von Seebach et al. für die Titanat-katalysierte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd<sup>[11]</sup> kann die beobachteten Produktkonfigurationen nicht erklären. Mit Catecholboran und  $\text{BH}_3\text{-THF}$  beobachtet man einen *Re*-Angriff des Nucleophils auf die Carbonylgruppe wie beispielsweise bei der Reduktion von Ketonen mit  $\text{AlH}_3\text{-TADDOLaten}$ <sup>[10]</sup> oder der Addition von primären Grignard-Reagentien an Ketone in Gegenwart von  $\text{Mg-TADDOLat}$ <sup>[12]</sup>. Setzt man dagegen  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  ein, kehrt sich die Enantioselektivität überraschenderweise um (siehe Tabelle 1). Die Reaktion zeigt auch, ähnlich wie die Grignard-Addition<sup>[12]</sup>, eine starke Lösungsmittelabhängigkeit.

Mit der hier vorgestellten Reaktion wird erstmals die asymmetrische Reduktion einer Carbonylgruppe mit einfach verfügbaren achiralen Boranen beschrieben, bei der chirale Titanate als Katalysatoren dienen. Die Vielfalt der einsetzbaren Liganden läßt dabei noch Spielraum für eine weitere Optimierung der Enantiomerenüberschüsse.

### Experimentelles

320 mg **1** (0.69 mmol) oder eine entsprechende Menge eines der anderen chiralen Liganden **2–8** wurden in 250 mL absolutem *n*-Hexan unter Schutzgas mit 175  $\mu\text{L}$  Titanatetraisopropoxid (0.6 mmol) versetzt und 1–2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurden ca. 25 mL Lösungsmittel abdestilliert. Zu der Katalysatorlösung wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  nacheinander 700  $\mu\text{L}$  Acetophenon (6 mmol) und 700  $\mu\text{L}$  Catecholboran (6.6 mmol) gegeben. Nach einer Stunde (Umsatz > 95% laut GC) wurden 50 mL 1 M HCl zugegeben und mit Ethylacetat ausgeschüttelt (3  $\times$  50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 M NaOH gewaschen (3  $\times$  50 mL), über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) ergab 560 mg (*S*)-1-Phenylethanol (78%) in einer Reinheit von > 99% und mit 82% ee laut GC an einer permethylierten  $\beta$ -Cyclodextrin-Phase [ $2\alpha$ ]<sub>B</sub><sup>5</sup> =  $-38.5$  ( $c = 1$  in Toluol).

Eingegangen am 24. April,  
ergänzte Fassung am 3. Juni 1995 [Z 7924]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Katalyse · Reduktionen

- [1] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, 1993.
- [2] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976.
- [3] K. Narasaka, *Synthesis* **1991**, 1–11 (Übersichtsartikel).
- [4] B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 99–101.
- [5] C. Dreisbach, U. Kragl, C. Wandrey, *Synthesis*, **1994**, 911–912; H. Waldmann, M. Weigerding, C. Dreisbach, C. Wandrey, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2111–2116.
- [6] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551–5553.
- [7] C. Bolm, M. Felder, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6041–6044.
- [8] Die von Buchwald et al. vorgestellte Hydrosilylierung von Ketonen mit einem Titanocen-katalysator (M. B. Carter, B. Schiott, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11667–11670) verläuft über eine niedervalente Titanspezies.
- [9] TADDOLe: Tetraaryldioxolandimethanole; siehe beispielsweise A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238–244.
- [10] D. Seebach, D. A. Plattner, A. K. Beck, Y. M. Wang, D. Hunziker, W. Petter, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2171–2209.
- [11] Y. N. Ito, X. Ariza, A. K. Beck, A. Bohác, C. Ganter, R. E. Gawley, F. M. N. Kühnle, J. Tuleja, Y. M. Wang, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2071–2110.
- [12] B. Weber, D. Seebach, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6117–6128.

### [ $\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}$ ]<sup>8-</sup> – ein Iodoplumbat ungewöhnlicher Struktur\*\*

Harald Krautscheid\* und Frieder Vielsack

Mehrkernige Komplexe unterschiedlichster Zusammensetzung werden seit einigen Jahren in zunehmendem Maße synthetisiert und charakterisiert. Diese Verbindungen können als Zwischenstufen beim Übergang vom einkernigen Komplex zum binären Festkörper betrachtet werden und geben möglicherweise einen Einblick in molekulare Abläufe bei der Bildung von Niederschlägen der entsprechenden schwerlöslichen binären Phase aus der Lösung. So bilden die schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe anionische Halogenokomplexe sowohl mit diskreten als auch mit polymeren Anionen mit einer erstaunlichen Vielfalt an Strukturen<sup>[1]</sup>.

Bei der Synthese von Iodobismutatkomplexen bestimmt neben Pb verwendetem Lösungsmittel und stöchiometrischem Ver-

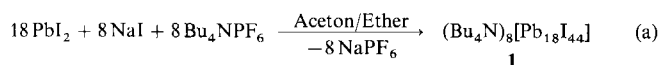
[\*] Dr. H. Krautscheid, F. Vielsack  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/661921

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. D. Fenske für Unterstützung.

hältnis  $\text{Bi}^{3+} : \text{I}^-$  vor allem die Art und Größe des zur Kristallisation eingesetzten Gegenions die Struktur der Komplexe. Es konnten beispielsweise Salze wie  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Bi}_5\text{I}_{19}]$  mit isolierten Anionen und Verbindungen mit eindimensional unendlichen Anionen wie  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Bi}_2\text{I}_7]$  oder  $(\text{Et}_3\text{PhN})_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$  isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden<sup>[2]</sup>. Auch von  $\text{PbI}_2$  ist bekannt, daß es mit Halogenid-Ionen Komplexe bildet. Beispielsweise liegen in  $\text{Cs}_4[\text{PbI}_6]$  oktaedrische  $[\text{PbI}_6]^{4-}$ -Ionen vor<sup>[3]</sup>. Obwohl man Halogenokomplexe des zweiwertigen Bleis mit zahlreichen unterschiedlichen Zusammensetzungen kennt, sind deren Strukturen noch weitgehend unbekannt<sup>[4]</sup>.

In polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Acetonitril und Aceton zeigt  $\text{PbI}_2$  eine geringe Löslichkeit, die bei Zugabe von Alkalimetalliodid zunimmt. Versetzt man die entstehende gelbe Lösung mit quartären Ammoniumsalzen, so lassen sich ionische Blei(II)-Komplexe isolieren. Einigen dieser Salze wurde bereits aufgrund ihrer Elementaranalysen die Zusammensetzung  $(\text{R}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$  zugeschrieben, die für  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$  auch anhand einer Kristallstrukturanalyse abgesichert wurde<sup>[5]</sup>. Danach liegt das polymere  $[\text{PbI}_3]^-$ -Ion als unendliche Kette *trans*-flächenverknüpfter  $\text{PbI}_6$ -Oktaeder vor.

Wir untersuchen derzeit, ob sich auf diesem Reaktionswege auch Iodoplumbatkomplexe anderen Strukturtyps darstellen lassen und berichten hier über die Struktur von  $(\text{Bu}_4\text{N})_8[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]$  **1**, das sich gemäß Reaktionsgleichung (a) bildet.



**1** kristallisiert in der Raumgruppe  $I4/m$ <sup>[6]</sup> mit zwei Formeleinheiten und 32 Molekülen Aceton in der Elementarzelle<sup>[7]</sup>. Das Anion von **1** hat nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse kristallographische  $4/m$ -Symmetrie ( $D_{4h}$ ), näherungsweise sogar  $O_h$ -Symmetrie. Wie Abbildung 1 verdeutlicht, sind

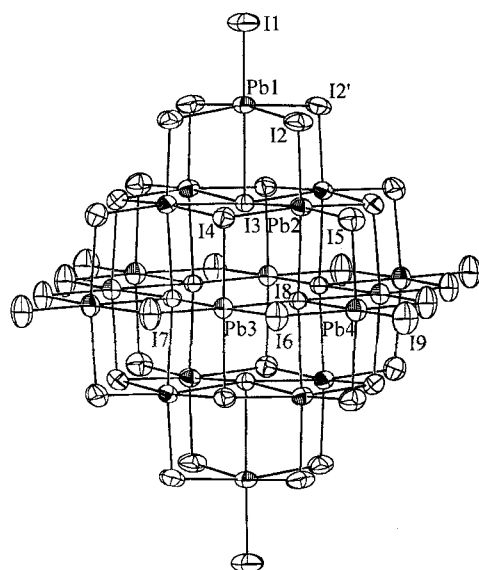


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von **1** im Kristall (50%-Ellipsoide). Die vierzählige Achse verläuft durch die Atome I1, Pb1 und I3. Die Pb-Atome sind durch Schraffierung der Ellipsoidausschnitte hervorgehoben. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Pb1-I1 296.8(2), Pb1-I2 324.57(9), Pb1-I3 352.50(13), Pb2-I2 303.65(9), Pb2-I3 339.19(5), Pb2-I4 323.35(8), Pb2-I5 304.53(9), Pb2-I8 339.34(5), Pb3-I4 322.64(8), Pb3-I6 304.59(11), Pb3-I7 304.46(12), Pb3-I8 337.94(10), Pb4-I5 323.46(9), Pb4-I6 324.69(13), Pb4-I8 352.21(10), Pb4-I9 295.85(12), Pb1-Pb2 474.55(7), Pb3-Pb4 471.43(8); I1-Pb1-I2 95.17(2), I1-Pb1-I3 180, I2-Pb1-I2' 89.536(3), I2-Pb1-I3 84.83(2), I2-Pb2-I3 90.48(3), I2-Pb2-I4 93.14(2), I2-Pb2-I5 95.95(2), I2-Pb2-I8 173.36(2), I3-Pb2-I5 173.56(3), I5-Pb2-I8 90.69(2).

von den insgesamt 44 I-Atomen die äußeren 38 (I1, I2, I4, I5, I6, I7, I9 und symmetrieäquivalente Atome) in der Gestalt eines  $\nu_3$ -Oktaeders (Oktaeder mit dreifacher Kantenlänge, also mit vier I-Atomen auf jeder Oktaederkante, zehn I-Atomen auf jeder Oktaederfläche) angeordnet. Innerhalb des  $\nu_3$ -I-Oktaeders befindet sich ein aus den 18 Pb-Atomen bestehendes  $\nu_2$ -Oktaeder (drei Pb-Atome auf jeder Oktaederkante). Im Innern liegt ein aus sechs I-Atomen (I3 und I8) gebildetes einfaches Oktaeder. Die I-Teilstruktur erinnert an das Metallgerüst im Cluster  $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_2]$ <sup>[8]</sup>. Die Pb-Atome in **1** besetzen die Oktaederlücken des  $\text{I}_{44}$ -Gerüsts. Das Anion besteht also im Gegensatz zum oben erwähnten Iodoplumbat  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$ <sup>[5]</sup> aus kantenverknüpften  $\text{PbI}_6$ -Oktaedern. Zerlegt man das  $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$ -Ion schematisch in Schalen von Atomen, die das nichtbesetzte Zentrum umgeben, so findet man nacheinander mit zunehmendem Abstand vom Mittelpunkt ein  $\text{I}_6$ -Oktaeder (I3, I8), ein  $\text{Pb}_{12}$ -Kuboktaeder (Pb2, Pb3), einen  $\text{I}_8$ -Kubus (I4), ein  $\text{Pb}_6$ -Oktaeder (Pb1, Pb4), ein aus 24 I-Atomen gebildetes abgestumpftes Oktaeder (I2, I5, I6, I7) und außen wiederum ein  $\text{I}_6$ -Oktaeder (I1, I9).

Vernachlässigt man die Fehlstelle in der Mitte, so kann  $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$  bei idealisierter Symmetrie als oktaederförmiger Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des NaCl beschrieben werden. Diese Verwandtschaft spiegelt sich im schichtförmigen Aufbau des Anions wider (vgl. Abb. 1). Die Abfolge der Pb- und I-Schichten ist alternierend und kann schematisch mit der Stapelfolge „A  $\gamma$  B  $\alpha$  C  $\beta$  A“ beschrieben werden (A, B, C: Schichten der I-Atome;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ : Schichten der Pb-Atome). Der mittlere Abstand zwischen den aus I-Atomen gebildeten Schichten beträgt 373 pm. Im Unterschied dazu kristallisiert  $\text{PbI}_2$  in der  $\text{CdI}_2$ -Struktur mit Stapelfolge „A  $\gamma$  B  $\square$ , A...“, wobei aufgrund von Stapelvarianten auch andere polytype Formen beobachtet werden. Für die häufigste 2H-Form findet man einen Abstand von 374 pm zwischen den I-Schichten bei besetzter Zwischenschicht  $\gamma$  bzw. 324 pm bei nichtbesetzter Zwischenschicht<sup>[9]</sup>. Die Abstände zwischen den Pb-Atomen in **1** betragen 471 bis 480 pm, d.h. es liegt keine Pb-Pb-Bindung vor. Die Pb-I-Bindungslängen (295.85(12)–352.50(13) pm) hängen erwartungsgemäß vom Verbrückungsgrad der I-Liganden ab:  $\text{I}_{\text{term}}$ -Pb 295.85(12), 296.8(2) pm (I1, I9);  $\mu_2$ -I-Pb 303.65(9)–324.69(13) pm (I2, I5, I6, I7);  $\mu_3$ -I-Pb 322.64(8)–323.35(8) pm (I4);  $\mu_5$ -I-Pb 337.94(10)–352.50(13) pm (I3, I8).

Die Abstände zwischen den Pb-Atomen in  $\text{PbI}_2$  liegen bei 456 pm. Alle I-Atome verbrücken jeweils drei Pb-Atome, wobei die Pb-I-Bindungen mit 323 pm so lang sind wie die  $\mu_3$ -I-Pb-Abstände in **1**. In  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$  wirken die I-Liganden symmetrisch  $\mu_2$ -verbrückend mit Pb-I-Abständen von 322.3(1) pm; der Abstand zwischen den Pb-Atomen beträgt 395.8(1) pm. Die oktaederförmigen Anionen von **1** mit Kantenlängen von 1364 und 1366 pm belegen die Eckpunkte sowie das Zentrum der Elementarzelle. Die aus I9 und den symmetrieäquivalenten Atomen gebildete quadratische Äquatorfläche der Oktaeder ist bezogen auf die Elementarzelle um  $13.4^\circ$  um die kristallographische c-Achse verdreht, so daß der kürzeste Abstand zwischen zwei Anionen 715 pm beträgt (I6 zu I9 des benachbarten Anions).

### Experimentelles

Darstellung von **1**: 0.50 g (1.1 mmol)  $\text{PbI}_2$  werden zusammen mit 0.09 g (0.6 mmol) NaI in 100 mL Aceton gelöst. Nach Zugabe von 0.42 g (1.1 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  wird filtriert, auf 30 mL eingengt und im Verlauf einer Woche 20 mL Diethylether aufkondensiert. Dabei bilden sich stark lichtbrechende, gelbe, oktaedrische Kristalle von **1**. Ausbeute: ca. 0.30 g (45%). Führt man die Reaktion mit 0.16 g (1.1 mmol) NaI durch, so kristallisiert  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$  <sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 19. Mai 1995 [Z 8007]

**Stichworte:** Bleiverbindungen · Iodverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] G. A. Fisher, N. C. Norman, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 233; S. Pohl, M. Peters, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 741; W. D. Sheldrick, J. Kiefer, *ibid.* **1992**, *47*, 1079.
- [2] H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1559; *ibid.*, eingereicht.
- [3] B. D. Stepin, G. M. Serebrennikova, G. P. Chicherina, V. K. Trunov, Yu. V. Oboznenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1976**, *21*, 3148.
- [4] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 493; E. W. Abel, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, **1973**, Kap. 18 (Blei), S. 105.
- [5] J. G. Contreras, G. V. Seguel, B. Ungerer, W. F. Maier, F. J. Hollander, *J. Mol. Struct.* **1983**, *102*, 295.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von  $1 \cdot 16\text{Me}_2\text{CO}$ : STOE-IPDS-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung; Kristallgröße  $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , 329 Images mit Drehwinkel  $\Delta\varphi = 0.4^\circ$ , Gitterkonstanten (200 K):  $a = 2137.5(2)$ ,  $c = 2850.6(3) \text{ pm}$ ,  $V = 13024(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ , tetragonal, Raumgruppe  $I4/m$  (Nr. 87),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 168.5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 27556 Reflexe, 5175 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.089$ ), davon 4500 mit  $I > 2\sigma(I)$ ; 188 Parameter (Pb, 1 anisotrop, C, N isotrop verfeinert);  $R1 = 0.044$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.115$  (alle Daten). Verwendete Programme: SHELXS-86, SHELXL-93, ORTEP. – 1 kristallisiert mit Aceton, das bei Raumtemperatur außerhalb der Mutterlauge unter Zerfall der Kristalle abgegeben wird [7]. Die  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen sowie die Lösungsmittelmoleküle sind fehlgeordnet; die C-Atome der Butylgruppen konnten weitgehend lokalisiert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404031 angefordert werden.
- [7]  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (250 bzw. 62.9 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) von mit Pentan gewaschenen und in  $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid gelösten Kristallen von **1** zeigen die Signale des  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kations sowie von Aceton im Molverhältnis ca. 1:1.3. Im  $\text{N}_2$ -Strom geben die Kristalle sehr schnell Aceton ab.
- [8] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697.
- [9] T. Minagawa, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1975**, *31*, 823; M. Chand, G. C. Trigu-nayat, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1222; *ibid.* **1976**, *32*, 1619; R. S. Mitchell, *Z. Kristallogr.* **1959**, *111*, 372.
- [10]  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$ : Gitterkonstanten (300 K):  $a = 2446(2)$ ,  $c = 835.5(5)$ ,  $V = 4999 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 8$ , Raumgruppe  $f42d$  (Nr. 122). Das polymere  $[\text{PbI}_3]^-$ -Anion besteht wie in  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$  aus unendlichen Ketten *trans*-flächenverknüpfter  $\text{PbI}_6$ -Oktaeder.

## Inkorporation von Membranproteinen in festkörperunterstützte planare Lipidfilme

Renate Naumann\*, Alfred Jonczyk, Ralf Kopp, Jan van Esch, Helmut Ringsdorf, Wolfgang Knoll und Peter Gräber

Planare Lipidfilme<sup>[1]</sup> eignen sich zur Inkorporation von integralen Membranproteinen nur dann, wenn Lipid und Substrat durch eine wasserhaltige Schicht voneinander getrennt sind. Das erreicht man durch Übertragen von Lipiden auf hydrophilierte Oberflächen entweder mit Langmuir-Blodgett-Technik<sup>[2]</sup> oder durch Fusion von Liposomen<sup>[3]</sup>. Eine andere Möglichkeit ist die Selbstorganisation von Lipiden, die über einen hydrophilen Spacer an das Substrat andocken. So bilden disulfidfunktionalisierte amphiphile Copolymere (Hydroxymethacrylate) auf Gold definierte Lipidfilme mit einer quellbaren wasserhaltigen

Schicht<sup>[4, 5]</sup>. Ebenfalls auf Gold bilden Thiolipide mit Oxyethylenspacern definierter Kettenlänge Lipidschichten<sup>[6]</sup>, die zur Inkorporation von Membranproteinen, wie dem  $5\text{HT}_3$ -Rezeptor aus Rinderhirn, geeignet sind<sup>[7]</sup>. Lipidfilme mit Peptidspacern konnten erstmals an Polymethacrylatperlen verankert werden. Bakteriorhodopsin ließ sich darin inkorporieren und als Lichtgetriebene Protonenpumpe nachweisen<sup>[8]</sup>. Lipidfilme mit Peptidspacern auf Gold werden im folgenden beschrieben.

In Anlehnung an Lit.<sup>[8]</sup> wurde zunächst das noch relativ hydrophobe Pentamer von Alanin **1** (Abb. 1) mit endständigen Schwefelgruppen funktionalisiert, und später das stärker hydrophile Peptid **2**. Solche Peptide bilden helicale Strukturen<sup>[9]</sup>, be-

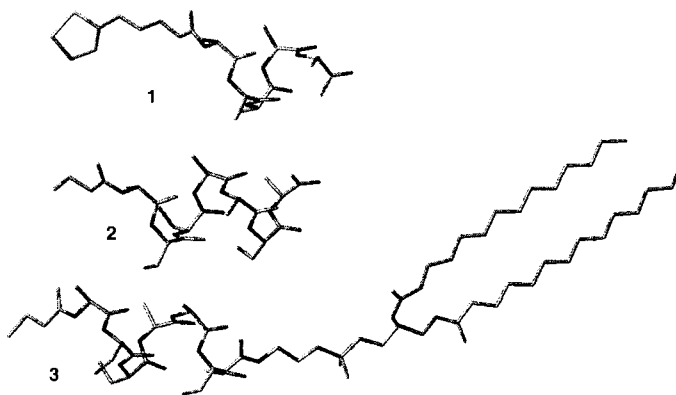


Abb. 1. Strukturen der Peptide **1** und **2** sowie des Thiolipids **3** mit Peptidspacer. Größte Längen: **1**: 18.2, **2**: 15.9, **3**: 42.1 Å.

sonders wenn sie sich über Schwefelgruppen auf Goldsubstraten selbst organisieren<sup>[10]</sup>. Die terminale  $\text{COOH}$ -Gruppe des auf der Oberfläche fixierten Peptids **2** wurde dann in situ aktiviert und mit der primären Aminogruppe eines Lipids, z.B. DMPE (Dimyristoylphosphatidylethanolamin) gekuppelt. Dadurch entsteht durch weitere Selbstorganisation eine Thiolipidmonoschicht mit Peptidspacer **3**. Die Bildung dieser Schicht wurde mit elektrochemischen Techniken wie Cyclovoltammetrie (CV) und Impedanzspektrometrie (IS) und durch Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) nachgewiesen. Tabelle 1 zeigt die Verringerung der Kapazität des unbehandelten Goldsubstrats durch

Tabelle 1. Kapazität (gemessen mit CV [6]) und Schichtdicke (gemessen mit SPR und in allen Fällen berechnet mit dem effektiven Brechungsindex von 1.5) der Lipidfilme.

	Kapazität/ $\mu\text{F cm}^{-2}$	Schichtdicke/nm
Gold	18	–
Lipidmonoschicht	2–3	2
Lipiddoppelschicht, leer	1–2	4
Lipiddoppelschicht, mit ATPase	1–2	8.5

die Bildung von Lipidmono- und -doppelschichten sowie die durch SPR ermittelten Schichtdicken. Die mit CV gemessene Kapazität perfekt gepackter Lipidmonoschichten wurde mit  $0.5 \mu\text{F cm}^{-2}$  angegeben<sup>[6, 7]</sup>. Die im Vergleich dazu höheren Kapazitäten weisen bereits auf eine nicht perfekte Packung hin. Die relativ zu berechneten (siehe „größte Länge“ in Abb. 1) zu niedrige Schichtdicke der Monoschicht führt zur gleichen Schlussfolgerung, vermutlich weil nicht alle Thiopeptide in situ mit dem Lipid kuppeln.

Im Kontakt mit Liposomen werden diese nicht perfekten Lipidmonoschichten deutlich dicker (Abb. 2). Die Zunahme er-

[\*] Dr. R. Naumann, Dr. A. Jonczyk, R. Kopp

E. Merck

D-64271 Darmstadt

Telefax: Int. + 6151/710773

Dr. J. van Esch, Prof. H. Ringsdorf

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Prof. W. Knoll

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Prof. P. Gräber

Institut für Biologie der Universität Stuttgart