

carbodiimid eingesetzt, um die freie Carboxygruppe in NVOC-GLY zu aktivieren. Die lichtempfindlichen Träger wurden bei  $-18^{\circ}\text{C}$  unter Argon aufbewahrt und innerhalb einer Woche für die lithographischen Versuche eingesetzt. Alle Umsetzungen mit der lichtempfindlichen NVOC-Gruppe erfolgten in einer Dunkelkammer. Photolytisches Entschützen von oberflächengebundenem NVOC-GLY: Die lichtempfindlichen Träger wurden mit einer Mikrochip- oder einer makroskopischen Maske abgedeckt und mit einer 1000-W-Wolfram-Halogenlampe etwa 40 min bestrahlt. Um eine Schädigung der Probe durch kurzzeitige UV-Strahlung zu vermeiden, wurde ein 340-nm-Filter verwendet. Der Erfolg der NVOC-Abspaltung konnte durch Behandeln der freien Aminogruppen mit ATTO-TAG (Molecular Probes) geprüft werden[12]. Dazu wurden die Trägerscheiben unter einem Reichert-Jung-MET-Fluoreszenzmikroskop mit einer RCA-Siliciumverstärkungs-kamera aufgenommen.

Kupplung der Goldnanopartikel an die Aminogruppen der Trägeroberfläche: Die mit 1-Dodecylamin stabilisierten Goldnanopartikel von 2.6 nm Durchmesser wurden entsprechend Reaktionsschema 1 in Lit. [8] hergestellt. Für ihre Umsetzung mit den lithographisch gemusterten Trägern wurden sie in Toluol gelöst, wobei die Konzentration einer optischen Dichte von 0.5 bei 0.5 cm Weglänge und 550 nm entsprach. In dieser Lösung wurden die Träger ca. 12 h bei Raumtemperatur belassen. Um die Zahl der gebundenen Partikel zu erhöhen, wurden die Träger mit Toluol und Aceton gewaschen und anschließend 1 h in eine Lösung aus 100  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) 1.8-Octanthiol in 5 mL Aceton getaucht. Nach dem Waschen der Träger mit Toluol wurden sie erneut ca. 12 h mit einer frischen Nanopartikel-Lösung behandelt. Dieser Prozeß konnte mehrere Male wiederholt werden. Der Anteil unspezifischer Bindung wurde UV/Vis-spektroskopisch an einem makroskopischen Muster auf einem Glasplättchen mit einem Diodenarray-Spektrophotometer 8451 A von Hewlett-Packard ermittelt.

Aufnahmen von Proben mit selektiv gebundenen Goldnanopartikeln: Für die SEM-Aufnahmen wurde ein bei 15 kV arbeitendes Cambridge-360-Rasterelektronenmikroskop verwendet. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden im Reflexionsmodus mit einem umgebauten und mit einer CCD-Kamera ausgerüsteten Reichert-Jung-Polyvar-Infraprot-Mikroskop gemacht.

Eingegangen am 29. November 1996 [Z9835]

**Stichworte:** Cluster • Gold • Nanostrukturen • Photochemie

- [1] a) H. Weller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1079; b) A. P. Alivisatos, K. P. Johnson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, Jr., P. G. Schultz, *Nature* **1996**, *382*, 609; c) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *ibid.* **1996**, *382*, 607; d) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335; e) S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13904; f) M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795; g) P. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3466.
- [2] J. R. Heath, R. S. Williams, J. J. Shiang, S. J. Wind, J. Chu, C. D'Emic, W. Chen, C. L. Stanis, J. J. Bucchignano, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3144.
- [3] D. L. Klein, P. L. McEuen, J. E. Bowen Katari, R. Roth, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2574.
- [4] a) V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5221; b) S. Peschel, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1442.
- [5] a) S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science* **1991**, *251*, 767; b) siehe auch G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 822.
- [6] a) C. Y. Cho, E. J. Moran, S. R. Cherry, J. C. Stephens, S. P. A. Fodor, C. L. Adams, A. Sundaram, J. W. Jacobs, P. G. Schultz, *Science* **1993**, *261*, 1303; b) A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6333.
- [7] A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *Peptides, Proc. Eur. Pept. Symp.*, North-Holland, Amsterdam, **1971**, S. 12.
- [8] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723.
- [9] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145.
- [10] I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8050.
- [11] Siehe beispielsweise J. M. Stewart, J. D. Young, *Solid Phase Peptide Synthesis*, 2. Aufl., Pierce Chemical Company, Rockford, IL, **1984**.
- [12] W. T. Müller, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. L. McEuen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 272.

## Proteasekatalysierter Peptidaufbau vom N- zum C-Terminus: eine vorteilhafte Strategie\*\*

Frank Bordusa, Dirk Ullmann und  
Hans-Dieter Jakubke\*

Mit chemischen Kupplungsmethoden ist es wegen des permanenten Racemisierungsrisikos als Folge der notwendigen Aktivierung der Carboxykomponente nicht möglich, eine schrittweise Peptidsynthese vom N- zum C-Terminus durchzuführen. Da aber die ribosomale Polypeptidsynthese in  $\text{N} \rightarrow \text{C}$ -Richtung verläuft, sollte die Entwicklung einer adäquaten Synthesestrategie nicht nur von akademischem Interesse sein, zumal selbst bei den dominierenden schrittweisen Aufbaustrategien vom C-Terminus unter Verwendung von N-Schutzgruppen des Urethantyps, wie bei der Merrifield-Synthese, ein absoluter Ausschluß partieller Epimerisierung nicht garantiert werden kann.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus konnte erst kürzlich am Beispiel der Synthese eines Tripeptides nach der Merrifield-Methode durch Kapillarelektrophorese eine Racemisierung von 0.3–0.4% bei jedem Syntheseschritt nachgewiesen werden.<sup>[2]</sup> Da die ribosomale Peptidyl-Transferase nur im intakten Ribosom katalytisch aktiv ist, ist eine In-vitro-Nutzung dieses Enzyms nicht möglich. Allerdings bietet sich mit dem reversen Hydrolysepotential von Proteasen eine alternative enzymatische Synthesestrategie an.<sup>[3]</sup>

In dieser Zuschrift wird ein enzymatisches Verfahren unter Einbeziehung der Cystein-Protease Clostripain vorgestellt, welches das Prinzip des schrittweisen Peptidaufbaus in  $\text{N} \rightarrow \text{C}$ -Richtung am Beispiel eines einfachen Modellpeptides demonstriert. Zur Verdeutlichung der Vorteile enzymkatalysierter Peptidsynthesen, die unter milden, ökologisch vorteilhaften Bedingungen ablaufen und aufgrund der Stereo- und Regiospezifität der Enzyme Racemisierungssicherheit garantieren und keinen zusätzlichen Seitenkettenschutz erfordern, wurde als Modellpeptid das ausschließlich aus trifunktionellen Aminosäuren bestehende Tetrapeptid H-Lys-Tyr-Arg-Ser-OH **8** ausgewählt. Die schrittweise enzymatische Synthese dieses Peptides wird durch das Syntheschema in Abbildung 1 illustriert.

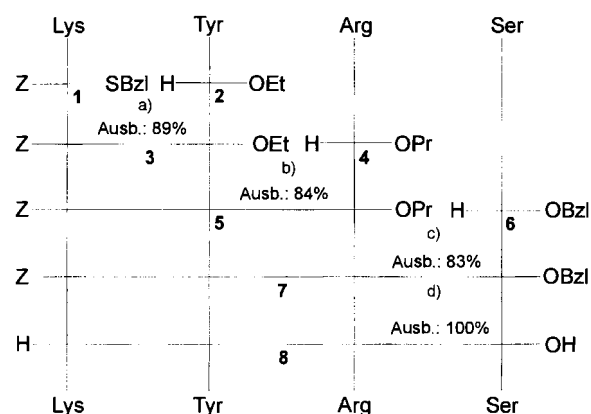


Abb. 1. Schema der proteasekatalysierten Synthese des Tetrapeptides H-Lys-Tyr-Arg-Ser-OH **8**. a) und c): Clostripain, 0.025 M Boratpuffer, pH 8.0,  $25^{\circ}\text{C}$ , **1** = 8 mm, **2** = 24 mm, **5** = 10 mm, **6** = 50 mm; b): Chymotrypsin, 0.025 M Boratpuffer, pH 9.0,  $-25^{\circ}\text{C}$ , **3** = 10 mm, **4** = 70 mm; d): katalytische Hydrierung mit 10% Pd/C.

[\*] Prof. Dr. H.-D. Jakubke, F. Bordusa, Dr. D. Ullmann  
Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie der Universität  
Institut für Biochemie  
Talstraße 33, D-04103 Leipzig  
Telefax: Int. + 341/9736998

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (INK 23/A1 und A2) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für Chemikalien danken wir den Firmen ASTA Medica und E. Merck.

Der Syntheseverlauf ist durch den nucleophilen Angriff der ungeschützten Aminosäureester **2**, **4** und **6** auf die C-terminale Estergruppierung des entsprechenden Acyldonors **1**, **3** bzw. **5** gekennzeichnet, wobei die Peptidesterprodukte **3** und **5** als Acyldonor für den folgenden Syntheseschritt fungieren. Bei der Wahl des jeweiligen Enzyms für die zu knüpfende Bindung ist dessen Substratspezifität entscheidend, die durch enzymologische Studien zur S- und S'-Bindungsspezifität leicht erhalten werden kann.<sup>[4]</sup> Dabei werden die zu erwartenden Ausbeuten insbesondere von der S'-subsite-Spezifität (Nucleophilspezifität) der eingesetzten Protease bestimmt. Da bei den untersuchten Proteasen die Nucleophilspezifität für Aminosäureester signifikant geringer ist als für analoge Amid- und Peptidderivate, lassen sich allerdings solche nucleophilen Aminokomponenten bei Raumtemperatur häufig nur in präparativ unbefriedigenden Ausbeuten verknüpfen.<sup>[5]</sup> Eine drastische Ausbeuterhöhung ermöglicht in diesem Fall die enzymatische Synthese in gefrorenen wässrigen Systemen.<sup>[6]</sup> So konnte dieser Vorteil neben der hier verwendeten Serin-Protease Chymotrypsin auch schon für die Cystein-Protease Papain und die Serin-Protease Trypsin demonstriert werden.<sup>[7]</sup> Clostripain hingegen ist bereits unter Normalbedingungen ein außergewöhnlich effizienter Katalysator für Aminosäureester als Nucleophile. Aus diesem Grunde ließen sich die Clostripain-katalysierten Syntheseschritte a) und c) (Abb. 1) in wässriger Lösung bei Raumtemperatur durchführen, während der Schritt b) unter Chymotrypsin-Katalyse im gefroren-wässrigen System bei  $-25^{\circ}\text{C}$  in hohen Ausbeuten verlief. Der doppelte Einsatz von Clostripain ist aufgrund seiner restriktiven Substratspezifität für Arg-Xaa-Bindungen möglich,<sup>[8]</sup> wobei die unter kinetischer Reaktionskontrolle im ersten Syntheseschritt gebildete Lys-Tyr-Bindung nicht hydrolysiert wird. In Verbindung mit der hohen katalytischen Effizienz gegenüber nucleophilen Aminosäureestern läßt sich diese Protease daher besonders effektiv für den schrittweisen enzymatischen Aufbau von Peptiden einsetzen, zumal dieses Enzym für seine außergewöhnlich breite Nucleophilspezifität nicht nur für proteinogene L-Aminosäuren bekannt ist.<sup>[9]</sup>

Den in Abbildung 1 illustrierten präparativen Syntheseschritten gingen jeweils Optimierungsversuche voraus. Diese wurden sowohl hinsichtlich Enzymkonzentration und pH-Wert als auch Einfluß der Esterart vor allem aber hinsichtlich eines ökonomisch günstigen Acyldonor/Acceptor-Verhältnisses analysiert und sind exemplarisch in Abbildung 2 für den Syntheseschritt a) dargestellt. Dabei wird deutlich, daß die in Abbildung 1 ange-

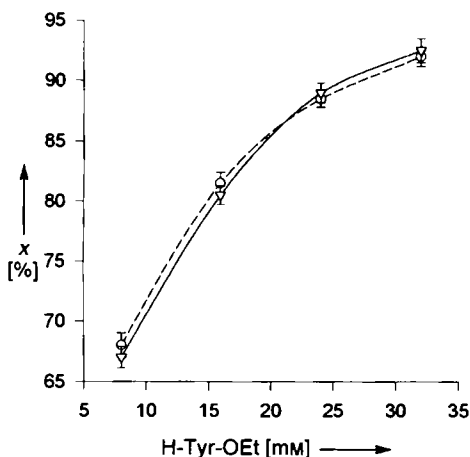


Abb. 2. Einfluß der Nucleophilkonzentration und des pH-Wertes auf die Produkt- ausbeute  $x$  der Clostripain-katalysierten Synthese von **3**.  $\circ$  –  $\nabla$  – pH 8.0;  $\square$  –  $\circ$  – pH 9.0;  $1 = 8 \text{ mm}$ ,  $0.025 \text{ M}$  Boratpuffer,  $25^{\circ}\text{C}$ .

gebenen Produktausbeuten nicht mit den jeweils möglichen Maximalausbeuten identisch sind, sondern vielmehr einen Kompromiß zwischen Nucleophilüberschuß und resultierender Ausbeute widerspiegeln, wobei für jeden individuellen Reaktionsschritt eine Ausbeute größer 80% angestrebt wurde. Die Berechnung selbst basiert auf HPLC-Analysen ebenso wie die präparative Separierung der jeweiligen Peptidprodukte.<sup>[10]</sup> Die in Abbildung 2 angegebenen Fehlerwerte sind hierbei das Resultat unterschiedlicher chromophorer Gruppen dieses Ansatzes, denen durch spezifische Analysenmethoden Rechnung getragen wurde.<sup>[11]</sup> Die Analyse aller weiteren Syntheseschritte ist problemlos bei einer Detektorwellenlänge von 280 nm möglich. Im Anschluß an die nach Schritt c) durchgeführte Finalreinigung erfolgte die Deblockierung von **7**, die sehr leicht und vollständig durch katalytische Hydrierung gelingt. Die Charakterisierung und Identifizierung des in Abbildung 3 chromatographisch analysierten Endproduktes **8** erfolgte nach den üblichen Methoden.<sup>[12]</sup>

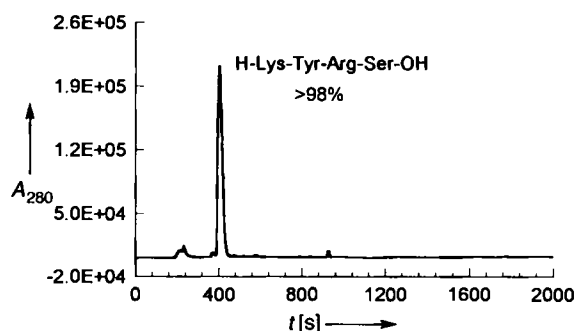


Abb. 3. HPLC-Analyse des Endproduktes **8**. Bedingungen siehe Lit. [10];  $A_{280}$  = Absorbanz bei 280 nm.

Es wurde ein enzymatisches Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der Cystein-Protease Clostripain zum schrittweisen Peptidaufbau vom N- zum C-Terminus vorgestellt und seine Vorteile gegenüber konventionellen chemischen Methoden am Beispiel der Synthese eines ausschließlich aus trifunktionellen Aminosäuren bestehenden Tetrapeptides **8** in einer präparativen Gesamtausbeute von 62% demonstriert. Der geschützte Peptidester **7** könnte beispielsweise unter Einsatz von Elastase und einem weiteren Aminosäureester im gefrorenen wässrigen System zu einem Pentapeptidderivat umgesetzt werden, das dann schrittweise weiter verlängert werden könnte. Prinzipiell ermöglicht die vorgestellte enzymatische Strategie ausgehend von geeigneten Esterderivaten auch Proteine mit chiralen Aminosäurebausteinen am C-Terminus zu modifizieren, wofür chemische Methoden wegen der partiellen Epimerisierungsfahr nicht eingesetzt werden können.

Die Grenzen der enzymatischen Peptidsynthese sind in der restriktiven Proteasespezifität und der bei Nichteinhaltung exakter Bedingungen gegebenen potentiellen Gefahr proteolytischer Spaltungen in Edukten und Produkt zu suchen. Durch Einsatz von Substratmimetica, die bei Trypsin-katalysierten Peptidsynthesen als „inverse Substrate“<sup>[13]</sup> bezeichnet wurden, sowie von proteolytisch inaktiven Zymogenen<sup>[3]</sup> könnten, aufbauend auf den hier dargelegten Ergebnissen, effiziente enzymatische Strategien entwickelt werden.

Eingegangen am 20. November 1996 [Z 9796]

**Stichworte:** Bioorganische Chemie · Clostripain · Chymotrypsin · Enzymkatalyse · Peptide

- [1] N. L. Benoiton, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1994**, *44*, 399–400.  
 [2] D. Riester, K.-H. Wiesmüller, D. Scholl, R. Kuhn, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2361–2365.  
 [3] H.-D. Jakubke, U. Eichhorn, M. Hänsler, D. Ullmann, *Biol. Chem.* **1996**, *377*, 455–464.  
 [4] V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1440–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1437–1449.  
 [5] a) K. Morihara, T. Oka in *Peptide Chemistry 1976* (Hrsg.: H. Nakajima), Protein Research Foundation, Osaka, **1977**, 9–16; b) K. Morihara, T. Oka, *Biochem. J.* **1977**, *163*, 531–540.  
 [6] M. Hänsler, H.-D. Jakubke, *J. Pept. Sci.* **1996**, *2*, 279–289.  
 [7] D. Ullmann, F. Bordusa, K. Salchert, H.-D. Jakubke, *Tetrahedron Asym.* **1996**, *7*, 2047–2054.  
 [8] a) J. D. Ogle, A. A. Tytell, *Arch. Biochem. Biophys.* **1953**, *42*, 327–336; b) B. Labouesse, P. Gros, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1960**, *42*, 543–568.  
 [9] G. Fortier, J. Gagnon, *Arch. Biochem. Biophys.* **1990**, *276*, 317–321; D. Ullmann, H.-D. Jakubke, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *223*, 865–872.  
 [10] Verwendet wurde eine 4.6 × 250 mm-RP18-Säule Vydac 218TP54 (The Separations Group). Zur präparativen Trennung wurde eine analoge Säule der Dimension 22 × 290 mm eingesetzt. Die Elution erfolgte sowohl isokratisch (Schritt b) als auch durch Gradient (Schritte a und c). Die Produkte wurden mit einem Fraktionssammler isoliert, im Vakuum eingengt und aus einer wäßrigen Lösung lyophilisiert.  
 [11] Die Peptidausbeute wurde sowohl als Differenz der über Eichkurven ermittelten Konzentration von gebildeter Säure und eventuell noch geringfügig vorhandenen Substraterster als auch über den Tyrosingehalt berechnet. Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte aus beiden Bestimmungen, die genannten Fehler die jeweiligen Abweichungen.  
 [12] H-Lys-Tyr-Arg-Ser-OH · 3 TFA · 4 H<sub>2</sub>O: C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>F<sub>9</sub>N<sub>9</sub>O<sub>17</sub> (966.77) ber.: C 37.27, H 5.32, N 11.59; gef.: C 37.14, H 5.11, N 11.21; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C, TMS): δ = 1.51–1.53 (m, 2H, δ-CH<sub>2</sub>, Lys), 1.55–1.62 (m, 2H, γ-CH<sub>2</sub>, Arg), 1.62–1.69 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Lys), 1.70–1.77 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Arg), 2.92–2.95 (d, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Tyr), 3.09–3.10 (m, 2H, ε-CH<sub>2</sub>, Lys), 3.59–3.63 (t, 2H, β-CH<sub>2</sub>, Ser), 4.10–4.12 (m, 1H, α-CH, Lys), 4.30–4.32 (q, 1H, α-CH, Arg), 4.47–4.49 (m, 1H, α-CH, Tyr), 6.64–6.67 (d, 2H, arom. Tyr-H (3,5)), 7.04–7.07 (d, 2H, arom. Tyr-H (2,6)), 7.70–7.73 (t, 2H, ε-NH<sub>2</sub>, Lys), 7.98–8.00 (d, 1H, NH, Tyr), 8.15–8.20 (d, 1H, α-NH, Arg), 8.53 (s, 1H, OH, Ser), 9.21 (s, 1H, OH, Tyr); MS: m/z: 553 [M<sup>+</sup> + H].  
 [13] V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, N. P. Zapevalova, Y. V. Mitin, *Biotechnol. Bioeng.* **1991**, *38*, 104–108; *38*, 319–321; H. Sekizaki, K. Itoh, E. Toyota, K. Tanizawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 1577–1579.

## Eindimensionale halbleitende Ketten aus quaternären Zintl-Anionen in (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>]\*\*

Sandeep S. Dhingra, Dong-Kyun Seo, Glen R. Kowach, Reinhard K. Kremer, Julie L. Shreeve-Keyer, Robert C. Haushalter\* und Myung-Hwan Whangbo\*

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 65. Geburtstag gewidmet

In den letzten zwei Jahrzehnten sind eine Reihe von methodischen Ansätzen entwickelt worden, um eindimensional leitende Materialien wie Platin-Kettenverbindungen, Salze mit organi-

schen Donor-Acceptor-Einheiten und Übergangsmetallchalkogenide zu synthetisieren<sup>[1]</sup>. Viele dieser Verbindungen beruhen auf der Stapelung molekularer Einheiten. Wir haben kürzlich damit begonnen, Möglichkeiten auszuloten, über geeignete Strukturmodifikationen oder Elementsubstitutionen die geschlossenen Elektronenschalen in niedrigdimensionalen Zintl-Phasen aufzubrechen, um auf diese Weise die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. In mehreren Fällen weisen die Verbindungen nach positionsspezifischer Elementsubstitution (z. B. K<sub>9</sub>GeIn<sub>9</sub>Sb<sub>22</sub><sup>[2]</sup>) oder nach Bildung äußerst komplexer Strukturen (z. B. K<sub>8</sub>In<sub>8</sub>Ge<sub>5</sub>As<sub>17</sub> oder K<sub>5</sub>In<sub>5</sub>Ge<sub>5</sub>As<sub>14</sub><sup>[3]</sup>) eine Konfiguration mit abgeschlossenen Elektronenschalen auf. Ebenso haben viele binäre und ternäre, eindimensionale Zintl-Anionen wie In-GeTe<sub>4</sub><sup>-</sup>, HgSnTe<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Hg<sub>2</sub>Te<sub>5</sub><sup>-</sup>, Hg<sub>3</sub>Te<sub>7</sub><sup>-</sup>, Hg<sub>2</sub>Te<sub>4</sub><sup>2-</sup>, As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>2-</sup> und InTe<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[4]</sup> Strukturen, die mit einer geschlossenschaligen Elektronenkonfiguration in Einklang sind.

Ein besonders attraktiver Typ eines eindimensional leitenden Feststoffs wäre das molekulare Analogon zu einer makroskopischen, von einem organischen, polymeren Isolator umgebenen Kupferdraht. Es sollte aus Ketten von kovalent verknüpften Metallatomen bestehen, die von isolierenden, organischen Bereichen umgeben wären, die eine elektronische Kopplung zwischen den molekularen Drähten verhindern. Wir beschreiben hier die Darstellung einer halbleitenden, 8 Å breiten, eindimensionalen Kette, die aus vier verschiedenen Elementen besteht und die von einem isolierenden organischen Material umgeben ist. Diskutiert werden die Synthese, die Kristallstruktur, die physikalischen Eigenschaften und die elektronische Struktur von (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>] (x = 0.32), der ersten Verbindung mit einem quaternären Zintl-Anion, deren Bandstruktur den eindimensionalen Charakter der Verbindung belegt.

Die Titelverbindung wird durch Extraktion einer pentanären Legierung der Zusammensetzung K<sub>6</sub>AuAg<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub> mit Ethylen-diamin (en) dargestellt. Legierungen mit anderen Zusammensetzungen, einschließlich K<sub>4</sub>AuAg<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>, wurden ebenfalls eingesetzt, sie ergaben aber entweder kein Produkt oder das Produkt nur in deutlich geringeren Ausbeuten. Nach der Extraktion der Legierung und der Zugabe von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen (als Iodidsalz) zum Filtrat, dauert es in der Regel Monate, bis die ersten Kristalle erscheinen. Daran schließt sich eine Periode von schnellerem Kristallwachstum an. Die Kristallqualität, und in geringerem Ausmaß die Ausbeute, variieren von Reaktion zu Reaktion. Es werden jedoch keine anderen Produkte beobachtet, und alle untersuchten Kristalle enthalten die vier Elemente Au, Ag, Sn und Te.

In Kristallen von (Et<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub>] liegen unerwartete, lineare, eindimensionale Ketten der Zusammensetzung Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub><sup>4-</sup> vor (Abb. 1), die durch Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen getrennt sind.<sup>[5]</sup> Der kürzeste Te···Te-Abstand zwischen den Ketten beträgt 7.0 Å. Das Au-Atom ist verzerrt quadra-

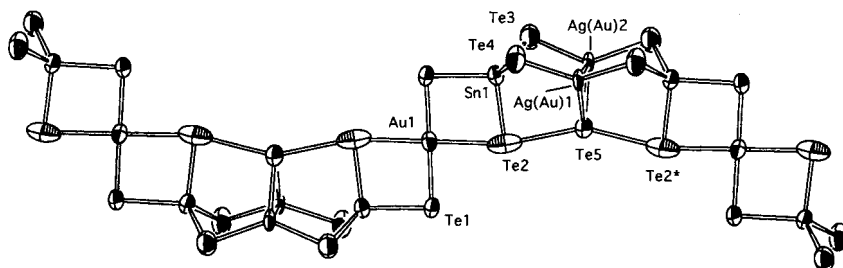


Abb. 1. Struktur der eindimensionalen Au(Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Kette im Kristall (Auslenkungsparameter für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). In diesem anfänglichen Modell wurde Te2 auf einer einzigen vollbesetzten Position verfeinert; die Ag1- und Ag2-Positionen wurden mit ausschließlicher Besetzung durch Silber verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Au1-Te2 2.970(6), Te2-Te5 3.187(6) und Winkel [°] Te2-Te5-Te2 154.7(4).

[\*] Dr. R. C. Haushalter, Dr. S. S. Dhingra, G. R. Kowach, Dr. J. L. Shreeve-Keyer  
NEC Research Institute  
4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)  
Telefax: Int. + 609/951-2483  
E-mail: Haushalter@research.nj.nec.com

[\*\*] Prof. M.-H. Whangbo, D.-K. Seo  
Department of Chemistry  
North Carolina State University  
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)  
Telefax: Int. + 919/515-7832  
Dr. R. K. Kremer  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[\*\*] Die Arbeit an der North Carolina State University wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Sciences, Division of Materials Sciences unterstützt (DE-FG05-86ER45259).