

- Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 1–39; c) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**, S. 16–94.
- [6] M. J. Burk, M. F. Gross, T. G. Harper, C. S. Kalberg, J. R. Lee, J. P. Martinez, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 37.
- [7] a) J. P. Genêt, C. Pinel, S. Mallart, S. Jugé, S. Thorimbert, J. A. Laffitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 555; b) J. P. Genêt, C. Pinel, V. Ratovelomanana-Vidal, S. Mallart, X. Pfister, L. Bischoff, S. Darses, C. Galopin, J. A. Laffitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 675.
- [8] M. Kitamura, H. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, 1, 1.
- [9] M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumabayashi, S. Akutayawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 629.
- [10] a) M. J. Burk, F. Bienewald, M. Harris, A. Zanotti-Gerosa, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2034–2037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1931–1933; b) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062.
- [11] Erste Experimente haben gezeigt, daß 2-substituierte 1,3-Dicarbonylverbindungen unter unseren Bedingungen mit mäßigen Diastereoselektivitäten, aber exzellenten Enantioselektivitäten reduziert werden. Die Hydrierung von 2-Methyl-3-oxobutansäureethylester unter Verwendung von **2a** als Ligand lieferte 3-Hydroxy-2-methylbutansäureethylester mit 40% *de*, 91.4% *ee* (2*R*,3*S*) und 86.0% *ee* (2*S*,3*S*).
- [12] Enantiomerenüberschüsse wurden mittels GC oder HPLC an chiraler Phase (Daicel-Chiralcel-Säulen OD, OJ, AD) bestimmt.
- [13] Kristalldaten für **15**: $M_r = 1001.44$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.737(1)$, $b = 23.170(2)$, $c = 17.563(1)$ Å, $\beta = 97.03(1)^\circ$, $V = 4336.4(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.534$ Mg m⁻³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 0.847$ mm⁻¹. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-System bei 193 K aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXS-97, SHELXL-97, SHELDRICK, 1997, volle Matrix). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. $\omega R^2 = 0.0893$, $R_1 = 0.0367$ für Daten mit $I > 2\sigma(I)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134965“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Ausgewählte ³¹P-NMR-Daten der Phosphanliganden **2** und ihrer Komplexe mit Rh^I. ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): **2a**: $\delta = -16.7$ (d, $J_{\text{PP}} = 19.1$ Hz), -23.2 (d, $J_{\text{PP}} = 19.1$ Hz); [Rh(nbd)(**2a**)]BF₄: $\delta = 23.1$ (dd, $J_{\text{PP}} = 22.0$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 129.7$ Hz), 8.6 (dd, $J_{\text{PP}} = 22.0$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 117.6$ Hz); **2b**: $\delta = -17.1$ (d, $J_{\text{PP}} = 20.3$ Hz), -22.4 (d, $J_{\text{PP}} = 20.3$ Hz); [Rh(nbd)(**2b**)]BF₄: $\delta = 24.4$ (dd, $J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 155.1$ Hz), 5.1 (dd, $J_{\text{PP}} = 30.5$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 153.2$ Hz); **2c**: $\delta = -12.9$ (d, $J_{\text{PP}} = 18.4$ Hz), -22.4 (d, $J_{\text{PP}} = 18.4$ Hz); [Rh(nbd)(**2c**)]BF₄: $\delta = 17.9$ (dd, $J_{\text{PP}} = 23.5$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 101.9$ Hz), 16.0 (dd, $J_{\text{PP}} = 23.5$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 101.9$ Hz); **2d**: $\delta = -17.8$ (d, $J_{\text{PP}} = 26.7$ Hz), -22.8 (d, $J_{\text{PP}} = 26.7$ Hz); [Rh(nbd)(**2d**)]BF₄: $\delta = 24.8$ (dd, $J_{\text{PP}} = 31.1$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 155.1$ Hz), 12.3 (dd, $J_{\text{PP}} = 31.1$ Hz, $J_{\text{PRh}} = 155.1$ Hz).

Dendritische Eisenporphyrine mit kovalent fixierten axialen Liganden: neue Modellsysteme für Cytochrome**

Philipp Weyermann, Jean-Paul Gisselbrecht, Corinne Boudon, François Diederich* und Maurice Gross

Professor Jean-Marie Lehn zum 60. Geburtstag gewidmet

Das herausragendste Merkmal der Cytochrome, einer Klasse von Elektronentransferproteinen, ist die breite Variation des Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpotentials ihres elektroaktiven Hämkerns.^[1] Wie zahlreiche Modelluntersuchungen gezeigt haben, ist dieses Potential stark abhängig von den Substituenten am Porphyrinring,^[2] den axialen Liganden des Eisenions,^[3] Wasserstoffbrücken zu diesen Liganden^[4] und der Deformation des Porphyrinrings.^[5] Die Effekte der Hämsolvatation,^[6] der Polarität der Mikroumgebung um den Hämkern^[7] und der Beschaffenheit der umgebenden Proteinhülle^[8] sind dagegen kaum an Modellsystemen untersucht worden und deswegen weniger gut verstanden.

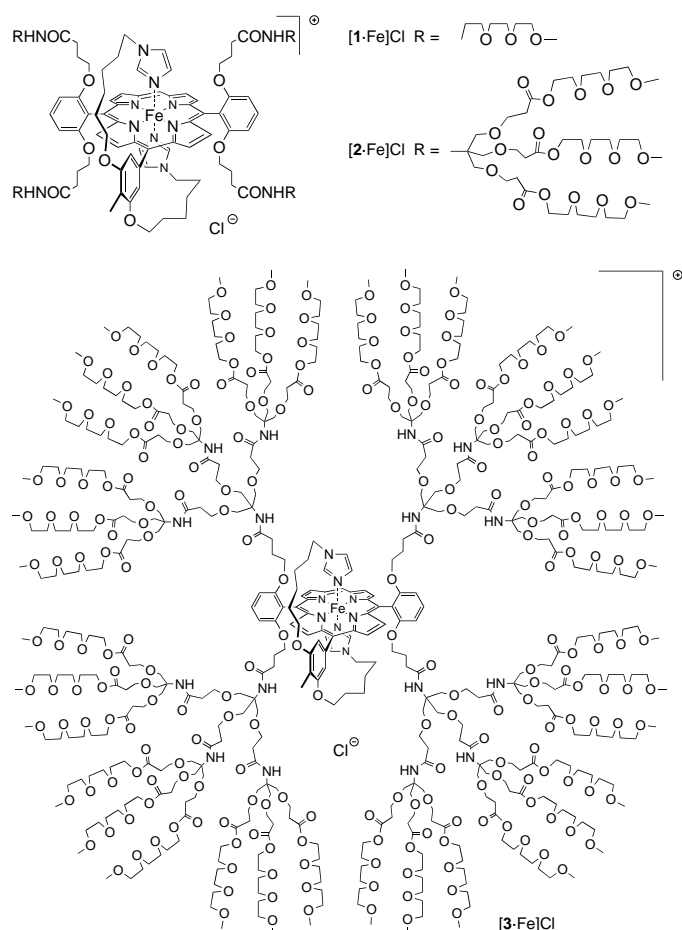
Wir berichteten bereits über dendritische Eisenporphyrine^[9, 10] als Modelle für Cytochrome, in denen die Proteinhülle um den elektroaktiven Kern durch die dendritische Überstruktur nachgeahmt wird, und konnten damals eine auffällige Korrelation zwischen Redoxpotential und dendritischem Verzweigungsgrad feststellen. In diesen Systemen war jedoch die Natur der axialen Liganden am Eisenion, die die Redox-eigenschaften besonders stark beeinflussen,^[3] nicht definiert. Die durch die dendritische Hülle bewirkten Redoxpotentialänderungen konnten deshalb nicht unabhängig von den Effekten der axialen Liganden quantifiziert werden, und allgemeine Schlußfolgerungen bezüglich des Einflusses der dendritischen Überstruktur waren somit nicht möglich.

Hier berichten wir über neue dendritische Cytochrommodelle mit definierter, stabiler axialer Koordination. Mit deren Hilfe konnte der Einfluß einer isolierenden dendritischen Hülle auf die Redox-eigenschaften eines eingebetteten Eisenporphyrinkerns erstmals quantitativ erfaßt werden. In den drei neuen Dendrimern nullter ([**1**·Fe]Cl), erster ([**2**·Fe]Cl) und zweiter Generation ([**3**·Fe]Cl) trägt ein kovalent an den Porphyrinkern gebundener Phenylring zwei Substituenten, deren terminale Imidazolreste als axiale Liganden des Metallzentrums fungieren. Eine solche Komplexierung, die auch in koordinierenden Lösungsmitteln kinetisch stabil ist, findet sich auch in der Familie der Cytochrom-b₅-Elektronentransferproteine.^[11] Die optimale Länge der Alkylketten zwischen den am Eisenion koordinierten Imidazolresten und dem Phenylring wurde durch Computermo-

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dipl.-Chem. P. Weyermann
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diderich@org.chem.ethz.ch

Dr. J.-P. Gisselbrecht, Dr. C. Boudon, Prof. Dr. M. Gross
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Faculté de Chimie
Université Louis Pasteur et CNRS, UMR n° 7512
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

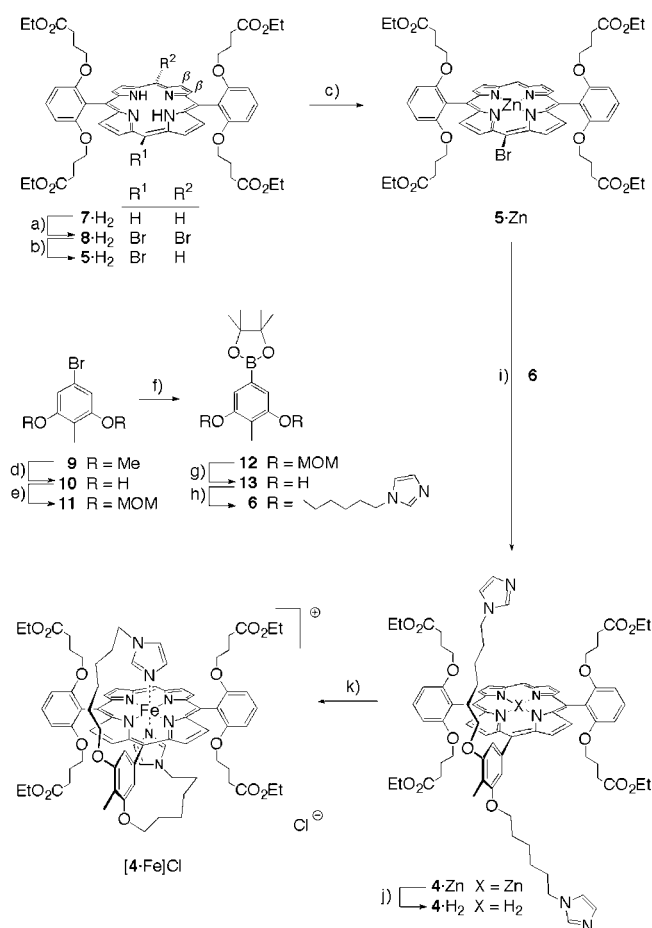
[**] Diese Arbeit wurde von der ETH-Forschungskommission unterstützt.



dellierung ermittelt.^[12] Der Komplex $[3 \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$ (11 719 Da) ähnelt in seiner relativen Molekülmasse typischen Einzelhäm-Cytochromen wie Cytochrom c (vom Thunfisch, 11 384 Da)^[13] oder Cytochrom b_5 (vom Rind, 15 198 Da).^[11] Dank ihrer Triethylenglycolmonomethylether-Oberflächengruppen sind alle drei dendritischen Modellverbindungen in Lösungsmitteln stark unterschiedlicher Polarität gut löslich.

Die zentrale Zwischenstufe in der Synthese der dendritischen Porphyrine war das zwei Imidazolreste enthaltende Zinkporphyrin $4 \cdot \text{Zn}$, das in hoher Ausbeute durch eine Suzuki-Kupplung des bromierten Zinkporphyrins $5 \cdot \text{Zn}$ mit dem Phenylboronsäureester **6** gebildet wurde (Schema 1). Das *meso*-Bromporphyrin $5 \cdot \text{Zn}$ war durch Metallierung von $5 \cdot \text{H}_2$ zugänglich, das aus $7 \cdot \text{H}_2$ ^[9c] durch Dibromierung ($\rightarrow 8 \cdot \text{H}_2$) und anschließende partielle Reduktion mit $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ erhalten wurde. Der Phenylboronsäureester **6** wurde aus 4-Brom-2,6-dimethoxytoluol **9**^[14] folgendermaßen hergestellt: Methyletherspaltung (konz. HI; $\rightarrow 10$), Schützen der phenolischen OH-Gruppen mit Chlormethylmethylether (MOMCl; $\rightarrow 11$), Metallierung ($n\text{BuLi}$) und Boronsäureesterbildung (B(OMe)_3 , dann Pinakol; $\rightarrow 12$), Abspaltung der MOM-Schutzgruppen (HCl; $\rightarrow 13$) und Alkylierung mit 1-(6-Bromhexyl)imidazol **14**.^[15] Die säureinduzierte Demetallierung von $4 \cdot \text{Zn}$ lieferte $4 \cdot \text{H}_2$, dessen Komplexierung mit Fe^{II} (FeCl_2) und nachfolgende Luftoxidation den Fe^{III} -Komplex $[4 \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$ ergaben.

Ein Vergleich von $[4 \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$ mit dem sechsfach koordinierten Fe^{III} -Komplex $[7 \cdot \text{Fe}(\text{N-MeIm})_2] \text{Cl}$ ^[16] (N-MeIm = 1-Me-

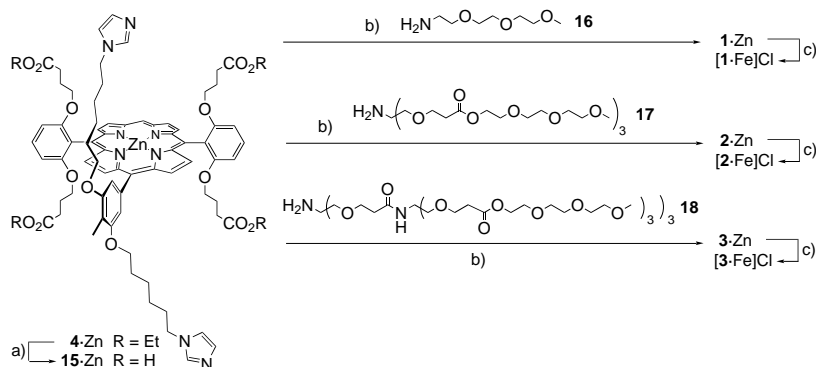


Schema 1. Synthese des bis-Imidazol-kordinierten Fe^{III} -Porphyrinkomplexes $[4 \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$. a) NBS (2.0 Äquiv.), CHCl_3 , Raumtemperatur (RT), 30 min, 91 %; b) $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ (1.5 Äquiv.), AIBN (0.1 Äquiv.), PhH, Rückfluß, 4 h, 45 %; c) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (10.0 Äquiv.), $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, RT, 4 h, 98 %; d) konz. HI (Überschuß), AcOH, Rückfluß, 6 h, 95 %; e) MOM-Cl (4.0 Äquiv.), K_2CO_3 (8.0 Äquiv.), MeCN, 0 °C, 30 min, 98 %; f) $n\text{BuLi}$ (1.6 Äquiv.), TMEDA (1.6 Äquiv.), THF, -78 °C, 60 min, dann B(OMe)_3 (5.0 Äquiv.), RT, 2 h, dann Pinakol (10.0 Äquiv.), PhH, Rückfluß, 12 h, 96 %; g) konz. HCl (Überschuß), THF/MeOH, RT, 3 d, 66 %; h) **14** (5.0 Äquiv.), Cs_2CO_3 (10.0 Äquiv.), DMF, RT, 4 h, 49 %; i) **6** (2.0 Äquiv.), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.1 Äquiv.), Cs_2CO_3 (8.0 Äquiv.), PhMe, 90 °C, 4 h, 82 %; j) CF_3COOH (Überschuß), CHCl_3 , 0 °C, 5 min, 78 %; k) FeCl_2 (10.0 Äquiv.), 2,6-Lutidin (10.0 Äquiv.), THF, Rückfluß, 2 h, dann 1proz. HCl in CHCl_3 (Überschuß), RT, 5 min, dann „Protonenschwamm“ (Überschuß), THF, RT, 15 min, 66 %. – NBS = *N*-Bromsuccinimid; AIBN = α, α' -Azobis(isobutyronitril); MOM = Methoxymethyl; TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin; DMF = *N,N*-Dimethylformamid; „Protonenschwamm“ = 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin.

thylimidazol) bewies eindeutig die vollständige intramolekulare axiale Koordination der beiden Imidazolreste unter Bildung eines paramagnetischen Low-spin-Komplexes. Die UV/Vis-^[17] und ESR-Spektren^[18] sowie die nach Evans sowie Scheffold et al.^[20] bestimmten magnetischen Momente^[19] beider Verbindungen entsprachen denen anderer bis-Imidazol-kordinierter Fe^{III} -Porphyrine. Die Reduktion von $[4 \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$ und $[7 \cdot \text{Fe}(\text{N-MeIm})_2] \text{Cl}$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ lieferte diamagnetische Low-spin-Komplexe mit typischen Hämochrom-Absorptionsspektren, die eindeutig sechsfach koordinierten Fe^{II} -Verbindungen entsprachen.^[21]

Zur Herstellung der dendritischen Zn^{II} -Porphyrine nullter (**1** · Zn), erster (**2** · Zn) und zweiter Generation (**3** · Zn) wurde

die durch Verseifung von **4**·Zn erhaltene Tetracarbonsäure **15**·Zn mit den entsprechenden dendritischen Ästen **16**–**18**^[22] unter Verwendung von HATU als Kupplungsreagens umgesetzt (Schema 2). Die durch präparative Gelpermeationschromatographie (GPC, Biorad Biobeads SX-1, CH₂Cl₂) gereinigten Produkte wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert (Tabelle 1). Das Metallion in den Zn^{II}-Por-



Schema 2. Synthese der dendritischen Cytochrommodelle **[1·Fe]Cl**–**[3·Fe]Cl**. a) NaOH (Überschuß), Dioxan/H₂O, RT, 3 d; b) **16**, **17** oder **18** (12.0 Äquiv.), HATU (6.0 Äquiv.), Et₃N (24.0 Äquiv.), DMF, 0°C, 24 h, 85 % (**1**·Zn); 3 d, 65 % (**2**·Zn); 7 d, 42 % (**3**·Zn); alle Ausbeuten bezogen auf **4**·Zn; c) CF₃COOH (Überschuß), CHCl₃, 0°C, 5 min, dann FeCl₂ (10.0 Äquiv.), 2,6-Lutidin (10.0 Äquiv.), THF, Rückfluß, 4 h, dann 1proz. HCl in CHCl₃ (Überschuß), RT, 5 min, dann „Protonenschwamm“ (Überschuß), THF, RT, 15 min, 68 % (**[1·Fe]Cl**); 73 % (**[2·Fe]Cl**); 78 % (**[3·Fe]Cl**). – HATU = O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium-hexafluorophosphat.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten für **3**·Zn und **[3·Fe]Cl**.^[a]

3·Zn: zähflüssiges purpurfarbenes Öl. $R_f = 0.48$ (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 90/10); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 595 (5100), 559 (20700), 520 (4200), 427 (544900), 408 (sh, 63600), 311 nm (22500); IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2880m, 1735s, 1670m, 1580w, 1520m, 1460m, 1380w, 1355w, 1325w, 1245m, 1185s, 1110s, 1030w, 990w, 950w, 855m, 810w, 620w cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, [D₅]Pyridin, 300 K): δ = 10.20 (s, 1H), 9.47 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 9.28–9.32 (m, 4H), 9.23 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 8.05 (br.s, 2H), 8.02 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.49 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.40 (br.s, 2H), 7.31 (br.s, 2H), 6.30 (br.s, 16H), 4.48–4.52 (m, 4H), 4.41–4.45 (m, 4H), 4.32–4.40 (m, 72H), 4.10–4.22 (m, 8H), 3.47–4.05 (m, 576H), 3.29 (s, 108H), 2.69 (t, J = 6.2 Hz, 72H), 2.67 (s, 3H), 1.55–1.73 (m, 24H), 1.42–1.54 (m, 4H), 1.21–1.32 (m, 4H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₅]Pyridin, 300 K): δ = 172.4, 171.7, 171.4, 160.6, 155.9, 151.3, 151.2, 150.3, 150.2, 142.8, 136.7, 132.0, 132.0, 131.9, 131.4, 130.7, 128.3, 122.1, 120.6, 120.3, 113.2, 113.1, 113.0, 106.2, 105.3, 72.3, 70.8, 70.8, 70.7, 69.7, 69.7, 69.3, 68.7, 68.4, 68.2, 67.3, 64.0, 60.6, 60.6, 58.7, 47.4, 37.3, 35.2, 32.1, 31.1, 29.4, 26.4, 25.9, 24.9, 9.2; MALDI-TOF-MS (2-(4'-Hydroxyphenylazo)benzoesäure): m/z (%): 11750.8 (100, $[M + Na]^+$, ber. für C₅₃₃H₉₁₈N₂₄O₂₅₀Zn·Na⁺: 11750.9)^[b], 11729.5 (37, $[M]^+$, ber. für C₅₃₃H₉₁₈N₂₄O₂₅₀Zn⁺: 11727.9)^[b]

[3·Fe]Cl: zähflüssiges braunes Öl. $R_f = 0.32$ (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 90/10); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 543 (10200), 415 (128000), 313 nm (25400); IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2915s, 2880s, 1735s, 1670m, 1580w, 1515m, 1460m, 1380w, 1350w, 1320w, 1240m, 1185s, 1110s, 1030w, 995w, 950w, 850w, 620w cm⁻¹; ESR (X-Bande, CHCl₃, 77 K): $g_x = 1.558$, $g_y = 2.321$, $g_z = 2.890$; MALDI-TOF-MS (2-(4'-Hydroxyphenylazo)benzoesäure): m/z (%): 11719.2 (100, $[M - Cl]^+$, ber. für C₅₃₃H₉₁₈N₂₄O₂₅₀Fe⁺: 11718.9)^[b]

[a] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR- (mit Ausnahme der Eisenkomplexe), IR- und UV/Vis-Spektren, FAB- oder MALDI-TOF-Massenspektren sowie Elementaranalysen oder hochauflösende Massenspektren charakterisiert. Von allen Eisenkomplexen wurden die magnetischen Momente nach Evans und Scheffold bestimmt. [b] Berechneter intensivster Peak im Isotopenmuster.

phyrinen ist dynamisch fünffach koordiniert. Die Demetallierung zu den stark luft- und lichtempfindlichen freien Porphyrinbasen und die Einführung des Eisenions lieferten die Zielverbindungen **[1·Fe]Cl**, **[2·Fe]Cl** und **[3·Fe]Cl**, die durch GPC (Biorad Biobeads SX-3, CH₂Cl₂) gereinigt wurden und deren Strukturdefektfreiheit mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bewiesen wurde. Nach den UV/Vis- und

ESR-Spektren liegen in jedem Fall sechsfach koordinierte Low-spin-Komplexe mit zwei axialen Imidazol-Liganden vor (Tabelle 1). Bei der Reduktion mit Na₂S₂O₄ in einer Reihe von Lösungsmitteln wurden, unabhängig von der Dendrimergeneration, sofort die für Low-spin-Fe^{II}-Porphyrine typischen Absorptionsspektren erhalten.

Die Redox Eigenschaften von **[1·Fe]Cl**–**[3·Fe]Cl** wurden zuerst mittels cyclischer (CV) und stationärer Voltammetrie (SSV) im eher unpolaren Lösungsmittel CH₂Cl₂ untersucht. Alle drei Dendrimere zeigten eine reversible Einelektronenreduktion (Abbildung 1), die spektroelektrochemisch eindeutig dem Fe^{III}/Fe^{II}-Paar zugeordnet werden konnte: Die UV/Vis-Spektren der elektrochemisch reduzierten Verbindungen waren mit denen der chemisch reduzierten Komplexe identisch, und im Verlauf der bei konstantem Potential durchgeführten Elektrolyse traten wohldefinierte isobestische Punkte auf. **[1·Fe]Cl** wies ein Redoxpotential von –0.21 V (vs. SCE; Tabelle 2) auf, ein für einen Eisenporphyrinkomplex mit zwei Imidazol-Liganden

typisch. Die Redox Eigenschaften von **[2·Fe]Cl** und **[3·Fe]Cl** wurden ebenfalls untersucht, wobei die Redoxpotentiale von –0.21 V (vs. SCE) auf –0.28 V (vs. SCE) und –0.35 V (vs. SCE) anstiegen.

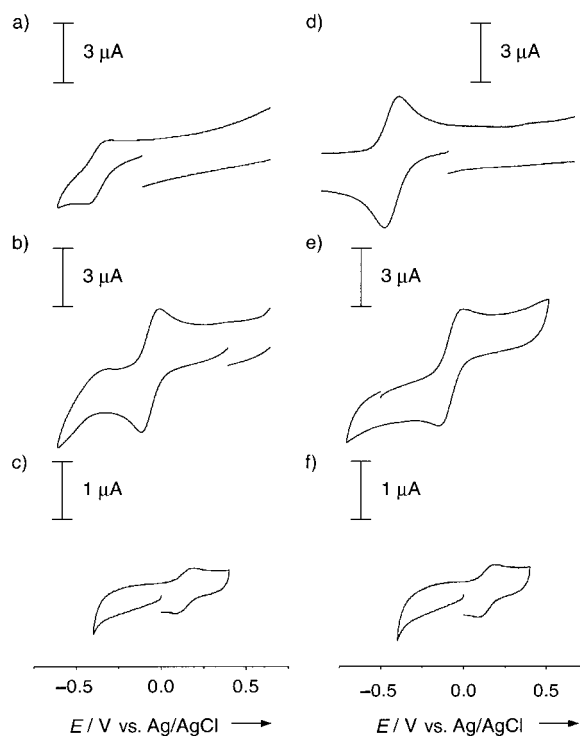


Abbildung 1. Cyclovoltammogramme der ersten Reduktionsstufe von **[1·Fe]Cl** (a, d), **[2·Fe]Cl** (b, e) und **[3·Fe]Cl** (c, f) in CH₂Cl₂ (links) und MeCN (rechts). Für die Bedingungen siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Redoxpotentiale (in V vs. SCE) des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paares in $[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ – $[\mathbf{3}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

	$E(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})$		
	CH_2Cl_2 ^[a]	MeCN ^[a]	H_2O
$[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$	– 0.21	– 0.24	– 0.29 ^[b]
$[\mathbf{2}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$	+ 0.08	– 0.01	– 0.25 ^[b]
$[\mathbf{3}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$	+ 0.10	+ 0.09	+ 0.09 ^[c]

[a] CV-Daten näherungsweise als $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}})/2$ bestimmt; Leitelektrolyt: 0.1 M Bu_4NPF_6 ; Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Pt-Draht-Gegenelektrode; $T = 298\text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit = 0.1 V s^{-1} ; typische Konzentration $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; Ferrocen diente als interner Standard. Die Redoxpotentiale sind auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE) bezogen, wobei bekannte Werte des Fc/Fc^+ -Paares in CH_2Cl_2 (0.46 V vs. SCE; N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910) und MeCN (0.45 V vs. SCE; W. G. Barrette, Jr., H. W. Johnson, Jr., D. T. Sawyer, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1890–1898) verwendet wurden. [b] Werte aus Gleichgewichtsmessungen mit $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}/[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = Oxalat) als Referenz.^[26] [c] Werte aus Gleichgewichtsmessungen mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ als Referenz.^[26]

erwarteter Wert.^[23] In den Verbindungen höherer Generation, $[\mathbf{2}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ (+0.08 V), und $[\mathbf{3}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ (+0.10 V), ist die $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ -Reduktion beträchtlich erleichtert, wobei der größte Potentialsprung beim Wechsel von der nullten zur ersten Generation auftritt.

Bei CV-Messungen in MeCN, einem Lösungsmittel mittlerer Polarität, wurde eine ähnliche Potentialentwicklung beobachtet: Von der nullten bis zur zweiten Generation wird die Fe^{III} -Reduktion zunehmend günstiger (um 330 mV), wobei der größte Potentialsprung wiederum am Anfang liegt.

In Wasser konnte der Redoxprozeß elektrochemisch nur für die Verbindung nullter Generation verfolgt werden, da das Dendrimer erster Generation bereits ein sehr schwaches, stark verbreitertes Signal und das der zweiten Generation überhaupt kein meßbares Signal mehr lieferte.^[10a] Wir wählten deshalb eine chemische Methode, um das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential in Wasser zu bestimmen. UV/Vis-Messungen hatten gezeigt, daß bei Zugabe geeigneter Reduktionsmittel zu Lösungen der Dendrimere eine rasche Einstellung des Redoxgleichgewichts erfolgt. Dies ermöglichte die genaue, reproduzierbare Bestimmung des Redoxpotentials nach einer in der Proteinchemie gängigen Methode^[25] über Gleichgewichtsmessungen in Gegenwart von $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}/[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ ^[24a,b] oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ^[24c,d] (Abbildung 2). Die für $[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ mit Hilfe der chemischen und elektrochemischen Methode ermittelten Redoxpotentiale stimmen ausgezeichnet überein. In Wasser ändert sich das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential beim Übergang von der nullten (–0.29 V) zur ersten Generation (–0.25 V) nur geringfügig, während der Potentialsprung beim Wechsel zum Dendrimer der zweiten Generation (+0.09 V) drastisch ist (siehe Tabelle 2). Zum Vergleich: Das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential von Cytochrom b_5 in Wasser beträgt +0.24 V (vs. SCE).^[11b]

Die Ergebnisse der Redoxuntersuchungen in den drei Lösungsmitteln sind in Abbildung 3 zusammengefaßt: 1) In allen Lösungsmitteln verschiebt sich das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential mit zunehmender Dendrimergeneration zu positiveren Werten. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß das Redoxpotential des Dendrimers zweiter Generation, $[\mathbf{3}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$, in den sehr unterschiedlich polaren Lösungsmitteln

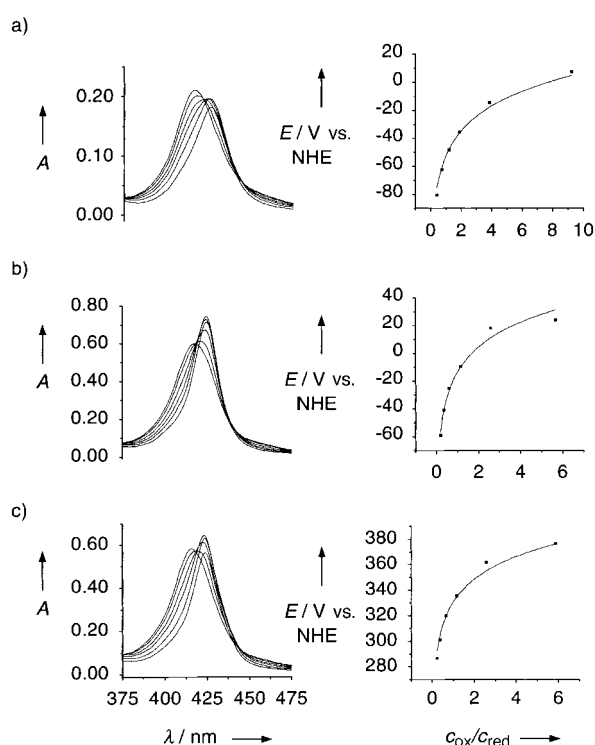


Abbildung 2. Redoxgleichgewichte in H_2O zwischen $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}/[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ und $[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ (a) bzw. $[\mathbf{2}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ (b) sowie zwischen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\mathbf{3}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ (c). Verschiebung der Soret-Bande im UV/Vis-Spektrum während der reduktiven Titration (links) und Bestimmung der Redoxpotentiale durch nichtlineare Anpassung der Titrationsdaten an die Nernst-Gleichung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate (rechts). Für die Bedingungen siehe Tabelle 2. $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$ ist das Konzentrationsverhältnis von oxidiertem und reduziertem Porphyrin.

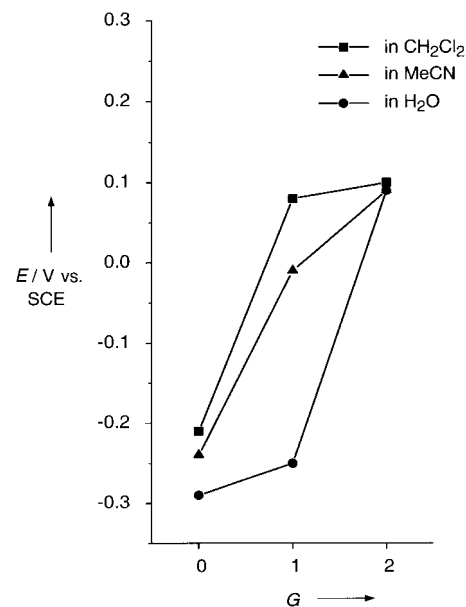


Abbildung 3. Redoxpotentiale (in V vs. SCE) der $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paare in $[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ – $[\mathbf{3}\cdot\text{Fe}]\text{Cl}$ als Funktion der Dendrimergeneration G in CH_2Cl_2 , MeCN und H_2O .

innerhalb der Meßgenauigkeit identisch ist. Dies zeigt eindeutig, daß die dendritische Verästelung eine einzigartige lokale Mikroumgebung um den isolierten elektroaktiven Kern schafft. Die dendritische Hülle ahmt somit vollständig

die Funktion der Proteinhülle nach, die auf ähnliche Weise das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential in Cytochromen moduliert.^[7a,b] 2) In den beiden organischen Lösungsmitteln erfolgt die stärkste Verschiebung zu positiverem Potential beim Wechsel von der nullten zur ersten Generation. In diesen Lösungsmitteln stellen also bereits die dendritischen Verästelungen der ersten Generation die einzigartige Mikroumgebung her. 3) Dagegen verändert sich das Redoxpotential in Wasser nicht wesentlich beim Wechsel vom Komplex der nullten zu dem der ersten Generation. Solvatationseffekte sind in Wasser viel stärker ausgeprägt; da nun, wie bereits diskutiert,^[9b,c] die relativ offene dendritische Hülle erster Generation in $[\mathbf{2} \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$ den Zugang des Lösungsmittels zum Kern kaum verhindert, wird auch die Stabilisierung des Fe^{III} -Zustandes nur geringfügig verringert. In $[\mathbf{3} \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$ hingegen ist die dendritische Überstruktur genügend dicht, um den Kontakt zwischen Porphyrin und externem Lösungsmittel zu unterbinden, was am Kern zur gleichen Mikroumgebung wie in den organischen Lösungsmitteln führt.

Diese Modellstudie bestätigt eindrücklich die Bedeutung der dicht gepackten Proteinhülle für die stark positive Potentialverschiebung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paares in Cytochromen^[7a,b] und unterstreicht den Modellcharakter, den maßgeschneiderte Dendrimere für globuläre Proteine haben.

Eingegangen am 1. Juni 1999 [Z 13494]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3215–3219

Stichwörter: Dendrimere • Elektrochemie • Porphyrinoide • Redoxchemie • Voltammetrie

- [1] a) G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes-c: Evolutionary, Structural and Physicochemical Aspects*, Springer, Berlin, **1990**; b) F. S. Mathews, *Prog. Biophys. Molec. Biol.* **1985**, 45, 1–56.
- [2] a) K. M. Kadish, M. M. Morrison, L. A. Constant, L. Dickens, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8387–8390; b) A. Giraudeau, H. J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3857–3862.
- [3] a) H. A. Harbury, J. R. Cronin, M. W. Fanger, T. P. Hettinger, A. J. Murphy, Y. P. Myer, S. N. Vinogradov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1965**, 54, 1658–1664; b) P. K. Warne, L. P. Hager, *Biochemistry* **1970**, 9, 1606–1614; c) J.-C. Marchon, T. Mashiko, C. A. Reed, *Electron Transport and Oxygen Utilization* (Hrsg.: C. Ho), Elsevier, North Holland, **1982**, S. 67–72; d) S. G. Sligar, K. D. Egeberg, J. T. Sage, D. Morikis, P. M. Champion, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7896–7897; e) A. L. Raphael, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1038–1040.
- [4] a) R. Quinn, J. Mercer-Smith, J. N. Burstyn, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4136–4144; b) P. O'Brien, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1405–1409.
- [5] a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7566–7567; b) K. M. Kadish, E. van Caemelbeek, P. Boulas, F. D'Souza, E. Vogel, M. Kisters, C. J. Medforth, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4177–4178.
- [6] a) E. Stellwagen, *Nature* **1978**, 275, 73–74; b) K. M. Kadish, L. A. Bottomley, S. Kelly, D. Schaeper, L. R. Shiue, *Bioelectrochem. Bioenerget.* **1981**, 8, 213–222; c) L. A. Bottomley, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1348–1357.
- [7] a) R. J. Kassner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1972**, 69, 2263–2267; b) R. J. Kassner, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2674–2677; c) A. K. Churg, A. Warshel, *Biochemistry* **1986**, 25, 1675–1681; d) D. Lexa, M. Momenteau, P. Rentien, G. Rytz, J.-M. Savéant, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4755–4765; e) C. Gueudin, D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Savéant, F. Xu, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4294–4307.
- [8] a) M. S. Caffrey, M. A. Cusanovich, *Arch. Biochem. Biophys.* **1991**, 285, 227–230; b) K. K. Rodgers, S. G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9419–9421.
- [9] a) P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1821–1824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1739–1742; b) P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2725–2728; c) P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1773–1801.
- [10] Weitere dendritische Porphyrine: a) K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruña, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 30–38; b) D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10895–10901; c) P. Bhyrappa, G. Vijayanthimala, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 262–263; d) S. A. Vinogradov, L.-W. Lo, D. F. Wilson, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1338–1347; e) U. Puapaboon, R. T. Taylor, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, 13, 508–515.
- [11] a) F. S. Mathews, M. Levine, P. Argos, *Nature* **1971**, 233, 15–16; b) S. F. Velick, P. Strittmatter, *J. Biol. Chem.* **1955**, 221, 265–275.
- [12] Molekülmodellierungen wurden an einem vereinfachten Fe^{II} -Tris-(meso-phenyl)porphyrin mit Hilfe des UFF-Kraftfelds im Programm Cerius² (Version 3.0, BIOSYM Technologies, Inc., San Diego, CA, **1997**) durchgeführt.
- [13] R. Swanson, B. L. Trus, N. Mandel, G. Mandel, O. B. Kallai, R. E. Dickerson, *J. Biol. Chem.* **1977**, 252, 759–775.
- [14] F. P. Doyle, J. H. C. Nayler, H. R. J. Waddington, J. C. Hanson, G. R. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 497–506.
- [15] F. Montanari, M. Penso, S. Quici, P. Viganò, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4888–4893.
- [16] Der Komplex wurde hergestellt, indem $[\mathbf{7} \cdot \text{Fe}] \text{Cl}$, das aus der Umsetzung von $\mathbf{7} \cdot \text{H}_2$ mit FeCl_2 resultierte, in 0.1 M *N*-MeIm enthaltendem CHCl_3 gelöst wurde.
- [17] a) H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3137–3141; b) F. A. Walker, M.-W. Lo, M. T. Ree, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5552–5560.
- [18] a) J. Peisach, W. E. Blumberg, A. Adler, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 206, 310–327; b) G. N. La Mar, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1782–1790; c) R. Quinn, M. Nappa, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2588–2595.
- [19] a) L. M. Epstein, D. K. Straub, C. Maricondi, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1720–1724; b) K. M. Adams, P. G. Rasmussen, W. R. Scheidt, K. Hatano, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1892–1899.
- [20] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) J. Löliger, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 646–647.
- [21] a) H. Kobayashi, M. Shimizu, I. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 2335–2341; b) H. Kobayashi, Y. Yanagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 450–456.
- [22] T. Habicher, F. Diederich, V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1066–1095.
- [23] a) L. A. Constant, D. G. Davis, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 2253–2260; b) K. M. Kadish, L. A. Bottomley, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 832–836; c) M. J. M. Neset, N. V. Shokhirev, P. D. Enemark, S. E. Jacobsen, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5188–5200.
- [24] a) J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2448–2453; b) W. B. Schaap, H. A. Laitinen, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5868–5872; c) R. C. Murray, Jr., P. A. Rock, *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 969–975; d) G. I. H. Hanania, D. H. Irvine, W. A. Eaton, P. George, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2022–2030.
- [25] L. P. Dutton, *Methods Enzymol.* **1978**, 54, 411–435.
- [26] Eine Maßlösung des oxidierten Porphyrinkomplexes (typische Konzentration $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) wurde mit einer Maßlösung der reduzierten Referenzverbindung (typische Konzentration $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) titriert, und die Konzentrationen aller Verbindungen in Lösung wurden über das spektrophotometrisch bestimmte Verhältnis von oxidiertem zu reduziertem Porphyrinkomplex und die bekannten Ausgangskonzentrationen bestimmt; $T = 298 \text{ K}$; die auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogenen *E*-Werte wurden über eine nichtlineare Anpassung der in der Titration produzierten Gleichgewichtsdaten an die Nernst-Gleichung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate berechnet und zum Vergleich auf SCE bezogen (0.24 V vs. NHE; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1995**, Kap. 5, S. 170–248). Die Titrationen wurden dreimal mit ausgezeichneter Übereinstimmung reproduziert.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Keimbildung von Zeolith Y in kolloidalen Lösungen**

Svetlana Mintova, Norman H. Olson und Thomas Bein*

Zeolithe sind kristalline, poröse Festkörper, deren komplexe Porensysteme mit Dimensionen im Bereich molekularer Abmessungen (0.3 bis etwa 1.5 nm) die Grundlage für ihre immense Bedeutung in der Katalyse, bei Stofftrennungen und für den Ionenaustausch sind.^[1–4] Trotz der großen Zahl von Arbeiten zur Zeolithsynthese ist es nach wie vor sehr schwierig, Modelle für den komplexen Mechanismus des Aufbaus der Zeolithgerüste aus Vorläuferspezies unter Hydrothermalbedingungen zu entwickeln.

Ein verbessertes Verständnis des Synthesemechanismus ist wichtig für das Design neuer Zeolithe (bisher sind nur etwa 100 Strukturen bekannt) und für die Erzeugung neuer Zeolithformen, z.B. dünne Filme für Membranreaktoren, Monolithe oder funktionelle Nanostrukturen.^[5] Wir berichten hier über direkte elektronenmikroskopische Beobachtungen, die Hinweise zum Keimbildungsmechanismus von Zeolith Y (Faujasit-Struktur; FAU) in nanometergroßen amorphen Alumosilicat-Gelteilchen geben. Anschließend beobachten wir vollständige Umwandlung der amorphen Teilchen zu 25–35 nm großen Einkristallen von Zeolith Y. Weitere Kristallisation der kolloidalen Suspension von Zeolith Y wird über lösliche Alumosilicat-Spezies ermöglicht.

Mehrere Mechanismen sind für die Keimbildung und Kristallisation von Zeolithen entwickelt worden. Diese beruhen auf vielfältigen experimentellen Ergebnissen wie Röntgenbeugung und -streuung, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Kraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie.^[6–22] Die Mechanismen beruhen z.B. auf Umwandlungen der Vorläufer-Gelphase, der Aggregation und Reorientierung von vorgeformten Bausteinen, die Templatmolekül-Alumosilicat-Cluster enthalten, und dem Aufbau mit kleinen löslichen Spezies aus der Lösung. Viele der erwähnten Techniken geben Informationen über das endgültige kristalline Produkt, die Beobachtung der Anfangsphasen der Zeolithkristallisation war bisher jedoch sehr schwierig.

Mehrere Molekularsiebe wie Zeolith A, Y, L, ZSM-5, Silicalit-1, TS-1 und $\text{AlPO}_4\text{-5}$ können in kolloidaler Form mit Teilchengrößen im Nanometerbereich synthetisiert werden.^[23–28] Wir haben kürzlich über die frühen Stadien der Kristallisation von Zeolith A bei Raumtemperatur berichtet; hier werden amorphe Gelteilchen in nanometergroße Einkristalle umgewandelt.^[28]

Wegen seiner Bedeutung in der Katalyse (z.B. Hydrocracken von Petroleum) und der stabilen großporigen Struktur kann Zeolith Y als der Archetyp eines Zeolithen angesehen werden.^[1] Hier untersuchen wir den Prozeß der Keimbildung und des Kristallwachstums dieses wichtigen Zeolithen bei 100 °C in einem kolloidalen Modellsystem. Die strukturelle Entwicklung der verschiedenen Spezies wurde in gewissen Zeitintervallen mit der Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM mit Feldemission) unter reduzierter Strahlendosis verfolgt. Ergänzend wurden auch Röntgenbeugung, dynamische Lichtstreuung (DLS), Thermogravimetrie (TGA) und IR-Spektroskopie eingesetzt, um den Verlauf der Kristallisation zu verfolgen.

Die Gelteilchen, die sich in der frisch zubereiteten kolloidalen Lösung bei Raumtemperatur finden, sind Röntgenamorph (Abbildung 1a). Die TEM-Aufnahme zeigt, daß

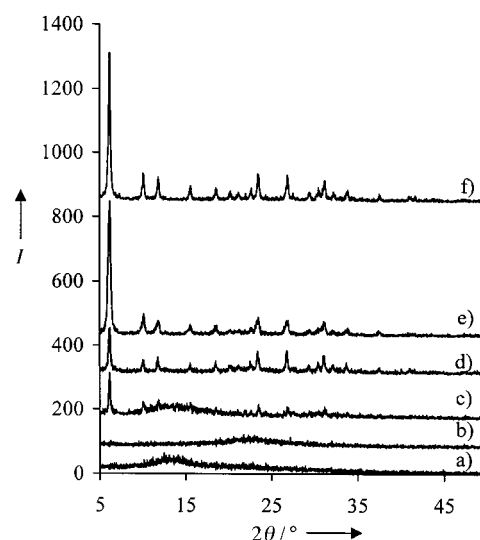


Abbildung 1. Röntgenpulveraufnahmen der frisch angesetzten Lösung für die Synthese von Zeolith Y (a; mit allen Reagentien) und nach Hydrothermalbehandlung: b) 24, c) 28, d) 38, e) 55, f) 75 h.

diese Aggregate 25–35 nm große Teilchen mit recht scharfen Kanten sind (Abbildung 2a). Diese Teilchen sind die Vorläufer für die Keimbildungsphase der FAU-Kristalle. Die Kristallisation von Zeolith Y in dieser kolloidalen Lösung erfordert Erwärmen auf 100 °C für über 24 h – dies entspricht der wohl bekannten „Induktionsperiode“ in der Zeolithsynthese. Nach 24 h bei 100 °C zeigt das Röntgenbeugungsmuster, daß die Gelteilchen noch immer amorph sind (Abbildung 1b). Die TEM-Aufnahme dieser Probe ähnelt der des frisch zubereiteten Syntheseansatzes. Ergänzende IR-Spektren dieser Proben (Abbildung 3a, b) enthalten in beiden Fällen eine Bande bei 470 cm^{-1} , die nicht-strukturempfindlichen T-O-Biegeschwingungen der tetraedrischen TO_4 -Ein-

[*] Prof. T. Bein, Prof. S. Mintova^[+]
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

Neue Anschrift:
Institut für Physikalische Chemie der Universität
D-81377 München
Fax: (+49) 89-2180-7624
E-mail: tbein@cup.uni-muenchen.de

Dr. N. H. Olson
Department of Biology, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[+] Ebenfalls tätig am:
Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography
Bulgarian Academy of Science
92 Rakovski Street
1000 Sofia (Bulgarien)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (T.B. und S.M.) und durch ein NIH Biology Grant (N.H.O.) gefördert.