

fen zu isolieren und detailliertere kinetische Daten zu sammeln, sind im Gange.

Experimentelles

5: Man gab gleichzeitig eine Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (490 mg, 2.90 mmol) in 1 mL MeOH und von NaNO_2 (399 mg, 5.79 mmol) in 5 mL MeOH zu einer Lösung von KTP^{Me_2} [8] (650 mg, 1.93 mmol) in 15 mL CH_2Cl_2 . Die Lösung färbte sich sofort grün, und es bildete sich ein Niederschlag. Man rührte die Mischung 10 min, filtrierte, engte das Filtrat auf 5 mL ein und gab 1 mL MeOH hinzu. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und der grüne mikrokristalline Feststoff (408 mg, 52 % Ausb.) abfiltriert. Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhielt man in 50 % Ausbeute durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$.

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2931, 2518$ (B-H), 1541, 1450, 1419, 1386, 1351, 1291, 1197, 1067, 1048, 982, 877, 846, 805, 768, 689, 669, 644; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (ϵ) = 260 (800), 306 (1000), 370 (420), 800 (110); EPR (9.47 GHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$, 77 K): $g_1 = 2.06$, $g_2 = 2.33$, $A_{\parallel} = 145$ G, $A_{\perp} = 14$ G, $A_{\text{N}} = 12$ G; korrekte Elementaranalyse.

6: Dieser Komplex wurde analog zu **5** hergestellt; man verwendete jedoch wasserfreies CuCl_2 und fällte das Produkt zunächst bei -20°C aus CH_2Cl_2 aus, bevor man es aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisierte (Ausb. 53 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3062, 2623$ (B-H), 1546, 1474, 1426, 1364, 1283, 1234, 1173, 1070, 1011, 917, 878, 808, 762, 696, 570; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (ϵ) = 258 (19000), 300 (sh, 1500), 400 (400), 798 (100); EPR (9.47 GHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$, 77 K): $g_1 = 2.09$, $g_2 = 2.32$, $A_{\parallel} = 12$ G, $A_{\perp} = 14$ G; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6517]

- [1] P. M. H. Kroneck, J. Beuerle, W. Schumacher in *Degradation of Environmental Pollutants by Microorganisms and their Metalloenzymes*, Vol. 28 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Dekker, New York, **1992**, S. 455–505; P. M. H. Kroneck, W. G. Zumft in *Denitrification in Soil and Sediment* (Hrsg.: N. P. Revsbech, J. Sorensen), Plenum, New York, **1990**, S. 1–20.
- [2] *Nitrogen Oxides and Their Effects on Health* (Hrsg.: S. D. Lee), Ann Arbor Science, Ann Arbor, **1980**; M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *54*, 121–143.
- [3] R. W. Ye, I. Toro-Suarez, J. M. Tiedje, B. A. Averill, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 12848–12851; M. A. Jackson, J. M. Tiedje, B. A. Averill, *FEBS Lett.* **1991**, *291*, 41–44; E. Libby, B. A. Averill, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1992**, *187*, 1529–1535.
- [4] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo, *J. Catal.* **1992**, *136*, 510–520; Y. Li, W. K. Hall, *ibid.* **1991**, *129*, 202–215; M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9360–9366; C. C. Chao, J. H. Lunsford, *ibid.* **1972**, *76*, 1546–1548.
- [5] a) P. P. Paul, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6331–6332; b) W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4878–4880, zit. Lit.
- [6] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- [7] S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, W. B. Tolman, G. B. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4407–4408; W. B. Tolman, S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, W. E. Antholine, J. W. Whittaker in *Bioinorganic Chemistry of Copper* (Hrsg.: K. D. Karlin, Z. Tyeklár), Chapman & Hall, New York, **1993**, S. 406–418; C. E. Ruggiero, S. M. Carrier, W. E. Antholine, J. W. Whittaker, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11285–11298.
- [8] C. Mealli, C. S. Arcus, L. L. Wilkinson, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 711–718.
- [9] S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4889–4899.
- [10] Die massenspektrometrische Analyse des aus 99.9 % ^{15}N und 96.2 % ^{18}O enthaltenden NO gebildeten N_2O ergab ca. 85 % $^{15}\text{N}_2^{18}\text{O}$, ca. 10 % $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$ und ca. 5 % $^{14,15}\text{N}_2^{18}\text{O}$. Versuche, das Molekülion von $[\text{TP}^{\text{Me}_2}\text{Cu}(\text{NO}_2)]$ massenspektrometrisch (EI, CI, FAB) zu erzeugen, waren erfolglos. Dennoch ließ sich feststellen, daß das Produkt hauptsächlich $^{15}\text{N}^{18}\text{O}_2$ enthält; dies wurde durch das Auftreten zweier neuer intensiver IR-Banden bei 1143 und 831 cm^{-1} belegt, die in den Spektren von auf anderem Wege erhaltenen $[\text{TP}^{\text{Me}_2}\text{Cu}(^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2)]$ und $[\text{TP}^{\text{Me}_2}\text{Cu}(^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2)]$ nicht vorhanden sind.
- [11] F. Bottomley in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 2 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1989**, S. 115–222; G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University, New York, **1992**.
- [12] Einige Kupfer-Komplexe mit Polypyridyl-Liganden reduzieren NO zu N_2O . Vgl. Lit. [5a] und N. Komeda, H. Nagao, G. Adachi, M. Suzuki, A. Uehara, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **1993**, 1521–1524. Die Bildung von N_2O aus NO ist auch mit anderen Systemen, die Kupfer und andere Metalle enthalten, beobachtet worden: C. H. Cheng, K. S. Sun, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2547–2548; T. L. Nunes, R. E. Powell, *ibid.* **1970**, *9*, 1912–1916; M. Kubota, K. J. Evans, C. A. Koerntgen, J. C. J. Marsters, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 342–343; M. Kubota, K. J. Evans, C. A. Koerntgen, J. C. Marsters, Jr., *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 481–486.

- [13] Kristalldaten für **5** ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{BCu}$): grüne Prismen, $0.600 \times 0.500 \times 0.450\text{ mm}$, $M_r = 406.74$, Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), $a = 18.192(6)$, $b = 13.504(6)$, $c = 7.970(3)\text{ Å}$, $V = 1958(3)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.380\text{ g cm}^{-3}$. Für insgesamt 2050 unabhängig beobachtete Reflexe mit $I > 2.00\sigma(I)$ und 134 variable Parameter ist $R = 0.048$ und $R_w = 0.053$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] J. W. Godden, S. Turley, D. C. Teller, E. T. Adman, M. Y. Liu, W. J. Payne, J. LeGall, *Science* **1991**, *253*, 438–442; E. T. Adman, S. Turley in *Bioinorganic Chemistry of Copper* (Hrsg.: K. D. Karlin, Z. Tyeklár), Chapman & Hall, New York, **1993**, S. 397–405.
- [15] P. Gans, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 943–946; B. F. Hoskins, F. D. Whillans, D. H. Dale, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 69–70; S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, A. Pickard, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, C. I. Zuccaro, *ibid.* **1977**, 354–355; R. Bau, I. H. Sabherwal, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4926–4928.
- [16] M. Gargano, P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, G. Vasapollo, *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 1279–1290; E. L. Loecher, A. M. Schneider, D. B. Schwartz, T. C. Hollocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3076–3087.
- [17] B. A. Averill, J. M. Tiedje, *FEBS Lett.* **1982**, *138*, 8–12; E. Weeg-Aerssens, J. Tiedje, B. A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6851–6856; J. Goretzki, T. C. Hollocher, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 889–895.
- [18] J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw Hill, New York, **1981**, S. 71.

Synthese eines chiralen Nitroxyl-Radikals und spontane Enantiomerentrennung bei der Kristallisation**

Rui Tamura*, Shinsuke Susuki, Nagao Azuma, Akira Matsumoto, Fumio Toda, Akio Kamimura und Kenzi Hori

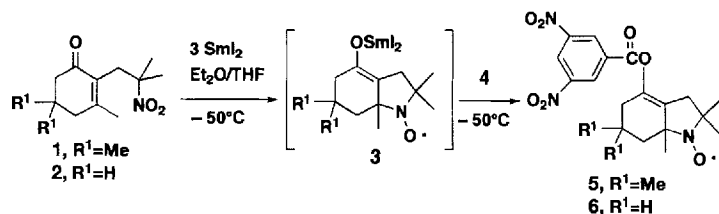
Sterisch gehinderte Nitroxyl-Radikale spielen eine wichtige Rolle als stabile freie Radikale in Spinmarkierungsexperimenten^[1] und Radikalabfangreaktionen^[2], aber auch als Spinträger für die Entwicklung magnetischer organischer Stoffe^[3] sowie neuerdings als organische Oxidationsmittel^[4]. Bislang wurden Nitroxyl-Radikale in der Regel durch Oxidation von sekundären Aminen oder Hydroxylaminen synthetisiert^[5]. Wir beschreiben nun die Synthese, die Eigenschaften und die Kristallstruktur von Nitroxyl-Radikalen, die als Konglomerate (racemische Gemische) anfallen, wobei die Synthese auf den mechanistischen Untersuchungen einer vor kurzem entdeckten $\text{S}_{\text{RN}}1$ -Reaktion basiert^[6]. Außerdem wird die Bildung der Radikal-Konglomerate ausgehend von der Molekül- und Kristallstruktur diskutiert. Unseres Wissens ist bisher kein Bericht über die Synthese stabiler, chiraler freier Radikale und deren spontane Enantiomerentrennung in Konglomerate erschienen, wenngleich zwei Arten optisch aktiver Nitroxyl-Radikale aus einer optisch akti-

[*] Dr. R. Tamura, Dr. N. Azuma, Prof. A. Matsumoto
Department of Chemistry, Faculty of General Education, Ehime University
Matsuyama 790 (Japan)
Telefax: Int. + 899/23-1071
S. Susuki, Prof. F. Toda
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University
Dr. A. Kamimura, Dr. K. Hori
Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts, Yamaguchi University

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area "Molecular Magnetism", Nr. 228/05234220), der Yamada Science Foundation (R. T.) und dem Rechenzentrum des Okazaki National Research Institute for Molecular Science (Japan) (Arbeitsmöglichkeit an den HITAC-M-600- und S-820/80-Rechnern) gefördert. Wir danken Prof. K. Mukai (Ehime University) und Prof. T. Takui (Osaka City University) für hilfreiche Diskussionen.

ven Vorstufe^[7] bzw. durch Racemattrennung über diastereomere Derivate^[8] hergestellt wurden.

Beim Behandeln der Nitroenone **1** ($E_{1/2}^{\text{red}} = -1.68 \text{ V}$)^[6] und **2** mit 3.0 Äquivalenten SmI_2 ($E_{1/2}^{\text{ox}} = -1.55 \text{ V}$)^[9] in THF/ Et_2O (3/1, v/v) bei -50°C wurde das recht stabile Radikal **3** gebildet (Schema 1)^[10]. Die anschließende Zugabe von pulverisiertem



Schema 1. Synthese der Nitroxyl-Radikale **5** und **6**.

3,5-Dinitrobenzoylchlorid **4** bei -50°C ^[11] mit nachfolgender Erwärmung auf 25°C führte zur *O*-Acylierung der Enolatgruppe von **3**. Nach Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/ EtOAc , 19/1) und Umkristallisieren aus Et_2O wurden die cyclischen Nitroxyl-Radikale **5** bzw. **6** analysenrein in Ausbeuten von 75 bzw. 70% erhalten (Tabelle 1). Die

Tabelle 1. Schmelzpunkte und spektroskopische Daten von **5** und **6**.

Verb.	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	$[\alpha]_D^{25}$	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ (KBr)	ESR [a] g	a_N [G]
5	150.0 [b] 147.5–148.5 [d]	+20 oder –20 [b, c] 0 [d]	1729, 1630, 1544, 1455, 1362, 1346, 1273, 1158, 917	2.0059	14.6
6	146.0–146.5 [b] 143.5–144.5 [d]	+30 oder –30 [b, e] 0 [d]	1738, 1630, 1544, 1458, 1363, 1345, 1270, 1158, 916	2.0057	14.2

[a] In THF bei 25°C . [b] Durch Kristallisation gereinigte Enantiomere. [c] In THF, $c = 0.03$. [d] Konglomerat. [e] In THF, $c = 0.01$.

Einkristallröntgenstrukturanalyse bewies die Nitroxylstruktur von **5** (siehe Abb. 1)^[12], die bestens mit dem Verbrauch von drei Äquivalenten SmI_2 in Einklang ist. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse^[13] als auch ab-initio-MO-Berechnungen^[14] ergaben für **1** einen kurzen intramolekularen Abstand (3.20–3.26 Å) zwischen einem der Nitro-Sauerstoffatome und den olefinischen Kohlenstoffatomen der Enoneinheit. Diese Konformation und die passende Reduktionskraft von SmI_2 gegenüber **1** und **2**^[15] dürften für die effiziente Bildung der cyclischen Nitroxyl-Radikale entscheidend sein, wenn auch der Mechanismus noch nicht im Detail verstanden ist.

Beim Umkristallisieren von **5** und **6** fand eine spontane Enantiomerentrennung statt^[12]. Die Eigenschaften von **5** und **6** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der untersuchte Einkristall von **5** bestand, wie sich aus seiner Punkt- und Raumgruppe ($P3_1$ oder $P3_2$, $Z = 3$) ergab, aus einem einzigen Enantiomer und war erwartungsgemäß optisch aktiv. Die Schmelzpunkte der reinen Enantiomere von **5** und **6** liegen über denen der jeweiligen racemischen Gemische. Ferner sind die Debye-Scherrer-Diagramme von Mischungen der enantiomeren, beim Umkristallisieren erhaltenen Kristalle von **5** oder **6** identisch mit denen der nicht umkristallisierten Substanzen. Wir folgern daraus, daß die Nitroxyl-Radikale **5** und **6** als Konglomerate vorliegen, also jeweils als Gemisch zweier enantiomerer Kristallarten.

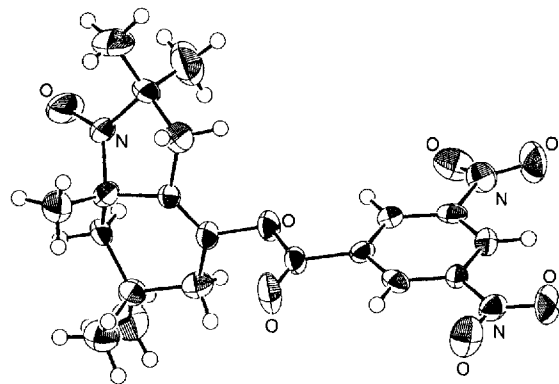


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall.

Die mittlere Ebene der beiden anellierten Ringe des chiralen Moleküls **5** (Abb. 1) schließt zur Vermeidung sterischer Spannung mit der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe einen Winkel von 76° ein, und der Diederwinkel zwischen der mittleren Ebene des Nitroxylbereichs (C–NO–C) und der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe beträgt 51° . Interessant ist die Kristallstruktur von **5**, die zwei dreizählige Schraubenachsen aufweist, welche parallel zur *c*-Achse der trigonalen Elementarzelle sind (Abb. 2). Um eine dieser

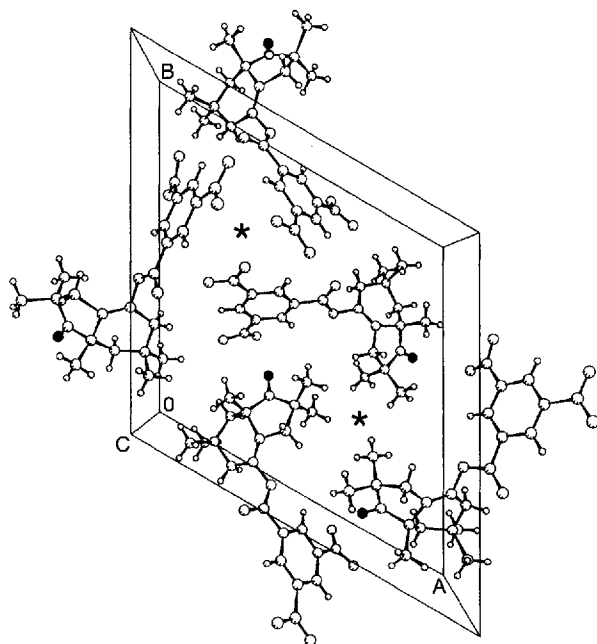


Abb. 2. Kristallstruktur von **5**. Die Sterne kennzeichnen die Durchtrittsstellen der Symmetrieachsen. ● = O-Atome der NO-Gruppen.

Achsen gruppieren sich die Moleküle aufgrund der elektrostatischen, intermolekularen Wechselwirkung zwischen dem Nitroxyl-Sauerstoffatom und dem Stickstoffatom einer der beiden Nitrogruppen am Benzolring (2.87 Å), wobei eine Kopf-Schwanz-Anordnung entsteht. Die andere Nitrogruppe umringt mit ihrerseits die zweite Achse aufgrund einer weiteren elektrostatischen intermolekularen Wechselwirkung zwischen diesen Nitrogruppen (3.02 Å), woraus eine Schwanz-Schwanz-Anordnung resultiert. Somit scheint die ungewöhnliche molekulare

Asymmetrie und Anordnung für die resultierende schraubenförmige Kristallstruktur ursächlich zu sein und folglich zur Bildung der Konglomerate aus stabilen freien Radikalen zu führen.

Bei 25 °C zeigen Lösungen von **5** oder **6** in THF im ESR-Spektrum jeweils ein intensives 1:1:1-Triplett (Tabelle 1), und die Spektren der pulverförmigen Substanzen sind austauschverschmälert (**5**: $\Delta H \approx 12$ G, $g = 2.007$; **6**: $\Delta H \approx 16$ G, $g = 2.007$). Der Radikal-Reinheitsgrad von **5** und **6** wurde durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit einer Faraday-Waage zu annähernd 100 % bestimmt ($250 \text{ K} \geq T \geq 55 \text{ K}$); die Temperaturabhängigkeit der statischen magnetischen Suszeptibilitäten von **5** und **6** folgt dem Curie-Weiß-Gesetz; die Curie-Konstante beträgt ca. $0.38 \pm 0.01 \text{ K emu mol}^{-1}$ (theoretischer Wert: 0.377).

Mit der hier beschriebenen Methode sind also erstmals Konglomerate stabiler Nitroxyl-Radikale mit einer besonderen, zu spontaner Enantiomerentrennung führenden Kristallstruktur synthetisiert worden. Der Anwendungsbereich, die Grenzen und der Reaktionsmechanismus dieses Syntheseverfahrens sowie die genauen magnetischen Eigenschaften der neuen Nitroxyl-Radikale werden zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 19. Oktober,
veränderte Fassung am 1. Dezember 1993 [Z 6432]

- [1] G. I. Likhtenstein, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 281; D. Marsh, *ibid.* **1990**, 62, 265; C. Degrand, B. Limoges, R. L. Blankespoor, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2573.
- [2] H. G. Aurich in *Nitrones, Nitronates and Nitroxides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 313, 371.
- [3] H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179; A. Rassat, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 223; R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, 363, 147; M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401.
- [4] M. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Takata, T. Endo, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 217.
- [5] E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis* **1971**, 190, 401; H. G. Aurich, W. Weiss, *Top. Curr. Chem.* **1975**, 59, 65; siehe auch Lit. [2].
- [6] R. Tamura, K. Yamawaki, N. Azuma, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5743; R. Tamura, M. Kohno, S. Utsunomiya, K. Yamawaki, N. Azuma, A. Matsumoto, Y. Ishii, *ibid.* **1993**, 58, 3953.
- [7] Y. Brunel, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1895.
- [8] J. S. Roberts, C. Thomson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 2129.
- [9] J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chem.* **1981**, 5, 479.
- [10] Das ESR-Spektrum von **3** im Reaktionsgemisch ($g = 2.0059$, $a_N = 14.4$ G) ließ sich sogar in Gegenwart von Luftsauerstoff bei 25 °C beobachten, ohne daß seine Intensität innerhalb einer Stunde merklich abnahm.
- [11] Die Verwendung von pulverisiertem **4** und von THF/Et₂O sind erforderlich, um eine unerwünschte, da nicht zur Reaktion führende Eielektronenübertragung von **3** auf **4** zu vermeiden.
- [12] Ein Gemisch (Konglomerat) enantiomerer Einkristalle von **5** oder **6** entstand bei sehr langsamem Verdunsten von mit **5** bzw. **6** gesättigtem Et₂O bei 25 °C. Kristallstrukturdaten von **5**: C₂₀H₂₄N₃O₇, trigonal, *P*3₁, *a* = 17.274 (6), *c* = 6.166 (2) Å, *V* = 1593 Å³, *Z* = 3, $\rho_{\text{verr.}}$ = 1.308 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.94 cm⁻¹; 910 beobachtete Reflexe ($I > 3.00 \sigma(I)$, $T = 298 \text{ K}$) wurden zur Lösung und Verfeinerung der Struktur herangezogen. $R = 0.045$, $R_w = 0.041$; $R = (\sum \|F_o\| - \|F_c\|/\sum \|F_o\|)$, $R_w = [\sum W(\|F_o\| - \|F_c\|)^2/\sum W F_o^2]^{1/2}$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] N. Azuma, T. Ozawa, K. Yamawaki, R. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2860.
- [14] Für die MO-Berechnungen wurde ein 3-21G-Basisatz (J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939) und das Programm Gaussian 90 verwendet.
- [15] S. Kende, J. S. Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 14, 1699.

Enzymatische Glättung dünner organischer Schichten**

James K. Whitesell*, Hye Kyung Chang
und Christopher S. Whitesell

Kürzlich beschrieben wir die Herstellung von dünnen Schichten aus nahezu vertikal und unidirektional ausgerichteten helicalen Peptiden auf der Oberfläche von Gold und Indium-zinn-oxid-Glas^[1]. Diese Peptidschichten wurden durch Polymerisation des N-Carboxyanhydrids von Aminosäuren präpariert. Obwohl sie im wesentlichen aus helicalen Strukturen bestehen, schienen sie nicht monodispers zu sein. Wir berichten hier über eine enzymatische Bearbeitung dieser synthetischen, gerichteten Peptidschichten, die zu einer selektiven Kürzung der längeren Peptidketten führt. Hierbei entsteht eine Schicht mit einheitlicherer Oberfläche, ohne daß die Schicht im Inneren zerstört oder der hohe Grad an Helizität der Peptide negativ beeinflusst wird. Aus zwei Gründen sind diese Ergebnisse von Bedeutung: Erstens konnten wir zeigen, daß Enzyme genutzt werden können, um die makroskopischen Eigenschaften größerer Stoffmengen zu beeinflussen, in diesem Fall mit dem Resultat einer Glättung der unebenen Oberfläche eines Polymers. Zweitens konnten wir zeigen, daß größere Mengen eines natürlichen Enzymsubstrats gegenüber enzymatischem Abbau resistent werden, wenn sie in einer dichtgepackten Anordnung vorliegen.

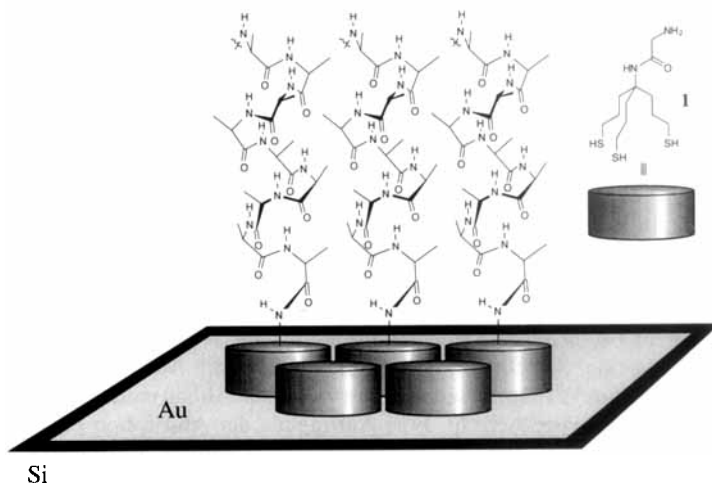


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Schicht aus helicalem Polyalanin auf einer Goldfläche. Als „Saat“ wurde die Trimercaptan-Verbindung **I** verwendet (als Zylinder dargestellt). Die Goldschicht ist auf einer Siliziumoberfläche mit dazwischenliegender Chromschicht aufgebracht.

Mit Hilfe geeigneter „Saaten“ unterschiedlicher Größe als Starter konnten wir Oberflächenareale festlegen, auf denen sich helicale Sekundärstrukturen aus Polyphenylalanin, Polyethylglycin und Polyleucin auf Gold (als dünne Lage auf chrombeschichtetem Silizium) und Polyalanin sowohl auf Indium-zinn-oxid-Glas als auch auf Gold bilden können (Abb. 1)^[1,2]. Diese Polypeptidschichten könnten sich als optische Schalter für Lichtwellenleiter nutzen lassen, da Materialien mit unidirektionaler

[*] Prof. J. K. Whitesell, Dr. H. K. Chang, C. S. Whitesell
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-7791

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Small Grant for Exploratory Research DMR-9014026) und der Robert A. Welch Foundation (Grant F-626) gefördert.