

Teilgitters hat nur geringfügige Versetzungen und Verzerrungen der Phosphatgruppen zur Folge (Tabelle 1 und Abb. 1 c).

Beim Vergleich der Bindungslängen in  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) (Tabelle 2) fällt eine überras-

Tabelle 2. Mn-O-Abstände [Å] in  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [7] und  $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) [4])

$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$	$\text{X} = \text{P}$	$\text{As}$
Mn-O(1)	1.886(3)	Mn(a)-O(1 a)	2.142(5)	1.908(8)
		Mn(b)-O(1 b)	2.292(5)	1.821(9)
Mn-O(2)	1.909(3)	Mn(a)-O(2 b)	1.944(5)	2.104(9)
		Mn(b)-O(2 a)	1.938(6)	2.168(9)
Mn-O(3)	2.284(3)	Mn(a)-O(3)	1.985(6)	1.966(11)
		Mn(b)-O(3)	1.978(6)	2.026(10)

schende Änderung der Jahn-Teller-Verzerrungen der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder auf, die bekanntermaßen von der  $t_{2g}^3 e_g^1$ -Elektronenkonfiguration eines High-spin- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ions herrühren: In  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist die oktaedrische Koordinationssphäre des Mn-Atoms wie erwartet tetragonal verzerrt, das Zentralatom also [4 + 2]-koordiniert, mit vier kurzen Bindungen zu Phosphat-Sauerstoffatomen und zwei langen Bindungen zu den Sauerstoffatomen der gemeinsamen Wassermoleküle. Die Mn-Atome in  $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$  sind [2 + 2 + 2]-koordiniert, mit zwei kurzen und zwei langen Mn-OAs-Bindungen plus zwei weiteren Mn-OH-Bindungen, deren Längen etwa zwischen den vorigen Werten liegen (Tabelle 2), was auf die bereits diskutierte Änderung<sup>[4]</sup> in der Jahn-Teller-Aufspaltung zurückzuführen ist. In  $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$  liegen die Verzerrungen der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder zwischen einem [4 + 2]- und einem [2 + 2 + 2]-Typ. Die Koordinationsgeometrien der beiden Lithium-Derivate sind recht ähnlich, wenn man bedenkt, daß unterschiedliche Mn-Lagen besetzt werden. In beiden Fällen sind die Mn-OH-Bindungen drastisch verkürzt, von ca. 2.30 Å in den  $\mu$ -Aqualiganden auf 1.98 Å für die  $\mu$ -Hydroxoliganden in den beiden inäquivalenten Mn(a) $\text{O}_6$ - und Mn(b) $\text{O}_6$ -Oktaedern. Diese Änderung verringert den Mn-Mn-Abstand innerhalb der Oktaederketten von 3.976 und 4.048 Å in  $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) zu 3.561 und 3.636 Å in  $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ). Die  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$  sind in den Kanälen parallel zur [101]-Richtung in unregelmäßiger Weise koordiniert und haben Kontakte zu fünf Arsenat- und einem Hydroxy-Sauerstoffatom; der Li-Li-Abstand beträgt 3.14(3) Å.

Die unterschiedlichen Strukturänderungen, die auftreten, wenn die Verbindungen  $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) unter den gleichen Reaktionsbedingungen einen Lithium-Austausch eingehen, wobei  $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$  entsteht, spiegeln die Größe der Kanäle und die unterschiedliche Flexibilität der  $\text{XO}_4$ -Gruppen in den Edukten wider. Im Falle des Arsens, das breitere Kanäle enthält, läuft die Austauschreaktion ohne Änderung der Gerüsttopologie, obwohl die Änderung in der Jahn-Teller-Verzerrung aufgrund des Verlusts eines Protons vom Gerüst die Spannung in der Arsenat-Einheit stark erhöht<sup>[4]</sup>. Diese Spannung kann vom Phosphat-Analogon nicht mehr toleriert werden, und der Austausch von  $\text{H}^+$  gegen  $\text{Li}^+$  wird von der Wanderung der Manganatome in vorher unbesetzte Oktaederlücken begleitet, was zu einer neuen Gerüsttopologie führt, die besser den Lithium-Ionen angepaßt ist; die lokalen Koordinationsgeometrien sind jedoch in beiden Fällen ähnlich.

### Experimentelles

$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde, wie bereits beschrieben, durch Hydrothermalsynthese hergestellt<sup>[9]</sup>.

$\text{LiMn(PO)}_4(\text{OH})$ : Ein inniges Gemenge aus  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Molverhältnis 4:1 wurde an Luft vier Wochen auf 200 °C erhitzt. Das Produkt wurde mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Analyse des Rückstands ergab die Formel  $\text{LiMn(PO)}_4(\text{OH})$ . Mn, P, Li und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden wie beschrieben [4,10] bestimmt. Gefundene (und für  $\text{LiMn(PO)}_4(\text{OH})$  berechnete) Werte: Li:P- und Mn:P-Verhältnis 0.95 (1.0) bzw. 1.02 (1.0); Ladung des Mn-Atoms +3.1 (3.0) und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt = 5.4% (5.2%).

**Strukturbestimmung:** Die Röntgen-Pulverdaten für  $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$  wurden auf einem automatischen Siemens-D501-Diffraktometer gesammelt (Flachbett-Probenhalter,  $\theta$ -2 $\theta$ -Geometrie, Graphit-Monochromator,  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung,  $13 < 2\theta < 130^\circ$  ( $2\theta$ ), Schrittweite 0.02°, Meßzeit pro Datenpunkt 25 s). Das Beugungsdiagramm wurde triklin C-zentriert indiziert [11], ähnlich wie  $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$  (siehe Tabelle 1) [4]. Alle Versuche zur Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$  auf der Basis der Atomkoordinaten von  $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$  schlugen jedoch fehl. Daher wurde eine ab-initio-Strukturlösung mit 81 Strukturaktoren, die nach der Le Bail-Methode [12] aus einem begrenzten Datenbereich ( $16 < 2\theta < 54^\circ$ ) erhalten wurden, angewendet. Die Mn (a)- und Mn (b)-Lagen wurden einer Patterson-Karte entnommen und die Lage des Phosphoratoms ergab sich aus einer Differenz-Fourier-Karte. Mit diesen Schweratom-Koordinaten wurde ein Modellgerüst aufgebaut, wobei die Sauerstofflagen der Kristallstruktur von  $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$  entnommen wurden. Atompositionen, übliche Profilparameter und isotrope Temperaturfaktoren konnten mit dem Programm GSAS [13] bis zur Konvergenz verfeinert werden. Einer Differenz-Fourier-Karte konnten die Li-Lagen entnommen werden, die H-Lagen konnten jedoch nicht ermittelt werden. Der letzte Verfeinerungszyklus mit Beschränkungen der P-O-Bindungslängen (um eine wirklichkeitsgetreue  $\text{PO}_4$ -Geometrie einzuhalten) konvergierte bei  $R_{\text{wp}} = 0.079$ ,  $R_p = 0.062$  und  $R_f = 0.053$ . In diesem letzten Verfeinerungszyklus wurden die isotropen Temperaturfaktoren jeder Atomsorte auf den gleichen Wert beschränkt, um Korrelationen zu vermeiden. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 602 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5186]

- [1] D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, 205, 651.
- [2] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 125.
- [3] M. A. G. Aranda, S. Bruque, J. P. Attfield, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2043.
- [4] M. A. G. Aranda, J. P. Attfield, S. Bruque, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 604.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [6] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244.
- [7] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3544.
- [8] R. X. Fischer, *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 258.
- [9] M. A. G. Aranda, J. P. Attfield, S. Bruque, F. Palacio, *J. Mater. Chem.*, im Druck.
- [10] M. A. G. Aranda, S. Bruque, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1334.
- [11] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1969**, 120, 375.
- [12] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [13] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos National Lab. Report No. LA-UR-86-748, **1987**.

## **[RuO(dppz)(tpy)]<sup>2+</sup>: ein DNA-Spaltungsreagens mit hoher DNA-Affinität\*\***

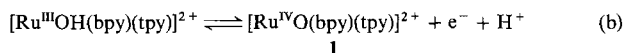
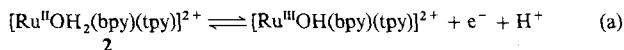
Von Nishi Gupta, Neena Grover, Gregory A. Neyhart, Weigen Liang, Phirtu Singh und H. Holden Thorp\*

Die Entwicklung neuer DNA-spaltender Verbindungen ist für das Design synthetischer Restriktionsenzyme<sup>[1]</sup>, zum Verständnis der DNA-Struktur<sup>[2]</sup> und für pharmazeutische

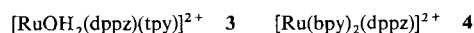
[\*] Prof. H. H. Thorp, Dr. N. Gupta, N. Grover, Dr. G. A. Neyhart, W. Liang, Dr. P. Singh  
Department of Chemistry  
North Carolina State University  
Raleigh, NC 27695 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Presidential Young Investigator Award), der David and Lucille Packard Foundation (Fellowship in Science and Engineering) und dem North Carolina Biotechnology Center gefördert. Prof. M.-H. Whangbo danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Anwendungen von Interesse<sup>[3]</sup>. Wir beschäftigen uns mit funktionellen Metallkomplexen, die auf ungewöhnlichem Wege die DNA-Spaltung initiieren<sup>[4]</sup> und berichteten bereits über die effiziente DNA-Spaltung durch den dikationischen Komplex **1**<sup>[5]</sup> (bpy = 2,2'-Bipyridin, tpy = 2,2',2''-Terpyridin). **1** wurde durch Oxidation von **2** [Gl. (a) und (b)] erhalten<sup>[6]</sup>.

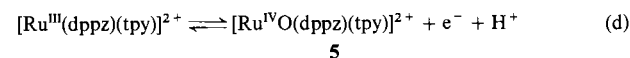
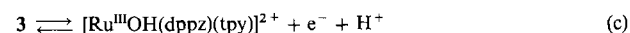


Die DNA-Spaltung mit **1** kann stöchiometrisch, durch Zusatz von **1** zu DNA, oder elektrokatalytisch, durch Anlegen eines Potentials von 0.8 V an eine Lösung von DNA und **2** erfolgen<sup>[5]</sup>. Wir haben nun den dikationischen Komplex **3** (dppz = Dipyridophenazin, siehe Schema 1) hergestellt mit dem Ziel, die DNA-Affinität dieser Reagentien zu erhöhen.



Der planare dppz-Ligand verleiht dem Komplex **4**<sup>[7]</sup> seine hohe DNA-Affinität. Studien mit Topoisomerase zeigten, daß **4** DNA um 30° entwindet, was stark auf eine Intercalation von **4** hinweist. Der Komplex **4** hat auch vielversprechende photophysikalische Eigenschaften, spaltet DNA jedoch nicht. Auch **3** zeigt eine hohe Affinität für DNA, hat aber immer noch mit der Funktionseinheit Ru<sup>II</sup>OH<sub>2</sub>/Ru<sup>IV</sup>O die Fähigkeit, DNA zu spalten. Die Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes zeigt eine ausgeprägte  $\pi$ -Stapelung des planaren dppz-Liganden, (siehe Abb. 3) was die hohe DNA-Affinität erklären könnte.

Die Umsetzung von [RuCl<sub>3</sub>(tpy)] mit dppz in Gegenwart von Triethylamin ergab [RuCl(dppz)(tpy)]Cl. Zugabe von AgClO<sub>4</sub> zu einer wäßrigen Lösung dieses Komplexes ergab einen Niederschlag von 3·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in Form schwarzer Kristalle, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Der Komplex zeigt typische Ru<sup>II</sup> → py( $\pi^*$ )-Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Absorptionsbanden mit  $\lambda_{\text{max}} = 482 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). In wäßriger Lösung wird der Komplex stufenweise zum Ru<sup>IV</sup>-Komplex oxidiert [(Gl. (c) und (d)].



Bei pH 7 wurden  $E_{1/2}$  (Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>) zu 0.56 V und  $E_{1/2}$  (Ru<sup>IV</sup>/Ru<sup>III</sup>) 0.62 V (SCE) bestimmt, diese Werte betrugen 0.49 V bzw. 0.62 V im Falle des Komplexes **2**<sup>[6]</sup>. Der pK<sub>a</sub>-Wert des Aqualiganden in **3** ist 8.6, gegenüber einem pK<sub>a</sub>-Wert von 9.7 in Komplex **2**<sup>[6]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3**<sup>[8]</sup>. Die Koordination des Rutheniumzentrums ähnelt der von [Ru<sup>II</sup>OH<sub>2</sub>(tmen)(tpy)]<sup>2+</sup> (tmen = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)<sup>[9]</sup> und **2**<sup>[10]</sup>. Der stark intercalierende dppz-Ligand hat offenbar die elektronischen Eigenschaften der Ru<sup>II</sup>/OH<sub>2</sub>-Funktionseinheit, welche für die DNA-Spaltung essentiell ist, nicht verändert.

Der Komplex **3** bindet sehr stark an DNA. Wir haben die Bindungskonstanten einer Reihe mit **2** verwandter Komple-

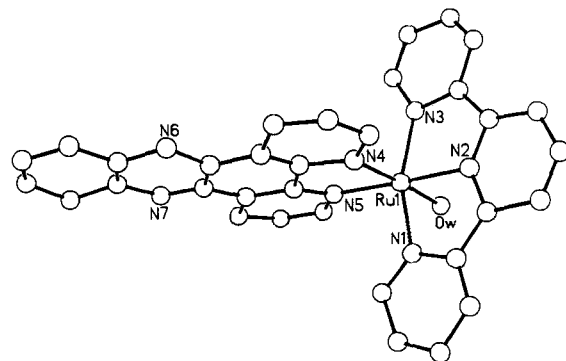


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (Gegenion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen, unmarkierte Atome sind Kohlenstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-N1 2.047(29), Ru-N2 1.998(20), Ru-N3 2.039(28), Ru-N4 2.022(26), Ru-Ow 2.168(24); N1-Ru-N3 159.3(9), N4-Ru-Ow 174.4(8).

xe mit einer elektrochemischen Methode, basierend auf den cyclovoltammetrischen Strömen der Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>II</sup>-Redoxpaare der Komplexe mit und ohne DNA bestimmt<sup>[9]</sup>. Wegen des kleineren Diffusionskoeffizienten der gebundenen Komplexe gegenüber den freien Komplexen zeigen die an DNA gebundenen Komplexe geringere Ströme. Die Bindungskonstante kann daher mit den von Bard et al. entwickelten Gleichungen berechnet werden<sup>[11]</sup>. Wie in Abbildung 2a für **2**

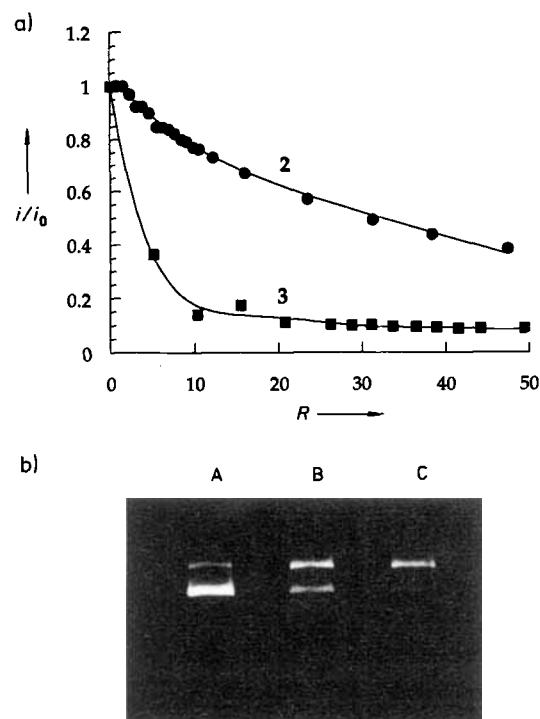


Abb. 2. a) Voltammetrische Ströme für **2** (●) und **3** (■) als Funktion der DNA-Konzentration.  $R = [\text{DNA-Nucleotidphosphat}]/[\text{Ru-Komplex}]$ .  $i_0$  = Strom ohne DNA-Zusatz,  $i$  Strom nach DNA-Zusatz. b) Ergebnisse der Elektrophorese eines 1% Agarosegels mit superhelicaler  $\phi$ X174 DNA (A) allein, (B) nach 3 h Elektrolyse bei 0.8 V in Gegenwart von 40 mM **2**, (C) nach 10 h Elektrolyse bei 0.8 V mit 40 mM **3**.

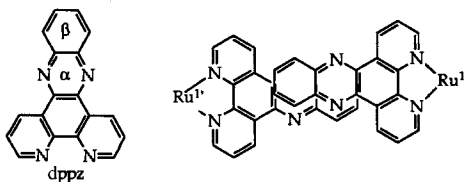
( $K_b = 15000 \text{ M}^{-1}$ ) gezeigt, wird wegen der Änderung der Diffusionskoeffizienten ein Abfall des Stroms mit steigender DNA-Konzentration beobachtet. Im Falle des Komplexes **3** ist dieser Stromabfall so rapide, daß die Bindungskonstante nicht bestimmt werden konnte (Abb. 2a). Der Komplex bindet auch zu stark, um  $K_b$  durch Gleichgewichtsdialyse zu

bestimmen, selbst bei einer Ionenstärke des Puffers von 50 mM<sup>[12]</sup>. Aufgrund dieser Experimente schätzen wir für den Komplex **3** den Mindestwert von  $K_b$  zu  $\geq 10^6 \text{ M}^{-1}$ <sup>[7]</sup>.

Identische Beobachtungen wurden auch bei der Gleichgewichtsdialyse von **4** gemacht, und die gleichen Schlußfolgerungen gezogen<sup>[7]</sup>. Im vorliegenden Fall jedoch führt die Inkubation von DNA mit **5** (Daten nicht gezeigt) zur raschen Umwandlung von superhelicaler DNA (Form I) in circuläre DNA mit Einzelstrangbrüchen („nicked circular DNA“, Form II).

Wie durch optische Spektroskopie gezeigt wurde, steigert der dppz-Ligand die Effizienz der thermischen Reaktion drastisch. Die Reaktion von Kalbsthymus-DNA mit **1** ist nach 6.5 min zu 85 % fortgeschritten, während die Reaktion mit **5** unter gleichen Bedingungen nur 10 s dauert<sup>[13]</sup>. Diese gesteigerte Effizienz der stöchiometrischen Reaktion ist zweifellos eine Folge der höheren Affinität des dppz-Liganden für DNA. Die Spaltung kann auch durch Elektrolyse von DNA und **3** bei 0.8 V bewirkt werden (Abb. 2b). Wie wir ausführlich erläutert haben<sup>[9]</sup>, ist die längere Elektrolysezeit für **3** nicht der geringeren Effizienz der Spaltungsreaktion selbst, sondern der Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit von **3** zu **5** durch die hohe Bindungsaffinität zuzuschreiben. Verglichen mit **4** ist **3** weniger als photophysikalische Sonde geeignet, da der Aqualigand den MLCT-angeregten Zustand offensichtlich wirksamer deaktiviert als der Pyridinligand.

Die hohe Bindungsaffinität des dppz-Komplexes kann durch die Kristallstruktur von **3** erklärt werden. **3** bildet Dimere, in denen sich die Phenazin-Einheiten in charakteristischer Weise überlagern (Schema 1). Für das Paar Ru1 und



Schema 1. Überlagerung zweier Einzelmoleküle **3**.

Ru1' liegt der stickstoffhaltige Ring  $\alpha$  des Ru1-Komplexes direkt über dem Ring  $\beta$  des Ru1'-Komplexes und umgekehrt.

Der Abstand zwischen den Ringebenen der beiden Liganden beträgt 3.51 Å, was dem Abstand zwischen den Basen-

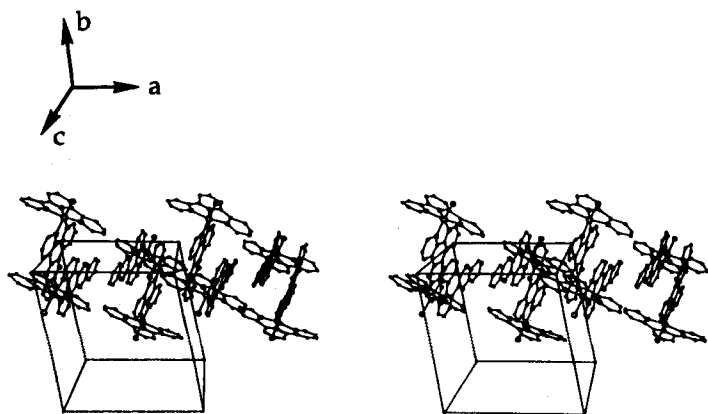


Abb. 3. Stereodarstellung der Packung von **3** im Kristall.  $\text{ClO}_4^-$ -Gegenionen und Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

paaren in DNA ähnelt<sup>[14]</sup> und dem Abstand zwischen Intercalator und Basenpaar in Kristallstrukturen von Oligonucleotid-Intercalator-Komplexen<sup>[15]</sup>. Ein ähnliches Überlappungsmuster von zwei Ringen wurde auch im Falle gestapelter Acridinorange-Intercalatoren in der Kristallstruktur eines Pt-Komplexes beobachtet, welcher über eine lange Alkylkette an den Acridin-Intercalator gebunden war<sup>[16]</sup>. Wie das Stereodiagramm in Abbildung 3 zeigt, pflanzt sich die  $\pi$ -Stapelwechselwirkung durch den gesamten Kristall fort. Die hohe DNA-Affinität der Komplexe **3** und **4** ist daher zweifellos der inhärenten Neigung des dppz-Liganden für  $\pi$ -Stapelung zuzuschreiben. Solche Wechselwirkungen wurden auch in Kristallstrukturen von konventionelleren organischen Intercalatoren wie Acridinorange<sup>[16]</sup> und Phenanthridinium-Salzen<sup>[17]</sup> beobachtet.

Eingegangen am 10. Dezember 1991,  
ergänzte Fassung am 28. Februar 1992 [Z 5065]

CAS-Registry-Nummern:  
**3**, 142260-91-1; **4**, 87564-74-7.

- [1] J. K. Barton, *Science (Washington D.C.)* **1986**, 233, 727; P. B. Dervan, *ibid.* **1986**, 232, 464.
- [2] T. D. Tullius, B. A. Dombroski, *Science (Washington, D.C.)* **1985**, 235, 679; A. M. Burkhoff, T. D. Tullius, *Nature (London)* **1988**, 331, 455; A. M. Burkhoff, T. D. Tullius, *Cell (Cambridge Mass.)* **1987**, 48, 935.
- [3] S. M. Hecht, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 83; J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1107; K. Nagai, B. J. Carter, J. Xu, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5099.
- [4] W. A. Kalsbeck, N. Grover, H. H. Thorp, *Angew. Chem.* **1991**, 104, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1517.
- [5] N. Grover, H. H. Thorp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7030.
- [6] K. J. Takeuchi, M. S. Thompson, D. W. Pipes, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1845.
- [7] A. E. Friedman, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4960.
- [8]  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Ru}$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 15.882(11)$ ,  $b = 15.952(9)$ ,  $c = 16.283(9)$  Å,  $\alpha = 105.75(4)$ ,  $\beta = 94.80(5)$ ,  $\gamma = 101.15(5)^\circ$ ,  $V = 3855(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.44 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.42 \text{ cm}^{-1}$ . Strukturlösung mit Patterson-Methoden. Verfeinerung im Block-Diagonalmatrix-Verfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab  $R = 0.1074$  und  $R_w = 0.1520$  für 3854 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ . Die Messungen wurden mit einem Nicolet-P3/F-Diffraktometer bei 25 °C ( $2\theta = 43^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) durchgeführt. Im Kristall liegen zwei über ein Inversionszentrum verknüpfte Moleküle vor. Der hohe  $R$ -Wert ist zum Teil durch die große Zahl (106) der verfeinerten Nichtwasserstoffatome verursacht, zum größten Teil aber der Fehlordnung der  $\text{ClO}_4^-$ -Gegenionen zuzuschreiben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD-56384, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – Korrekte C,H,N-Analyse.
- [9] N. Grover, N. Gupta, P. Singh, H. Thorp, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2014.
- [10] W. Seok, Dissertation, University of North Carolina at Chapel Hill, **1988**.
- [11] M. T. Carter, M. Rodriguez, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8901.
- [12] Gleichgewichtsdialyse nach: A. M. Pyle, J. P. Rehmann, R. Meshoyrer, C. V. Kumar, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3051.
- [13] Der Komplex **5** wurde durch Elektrolyse von **3** bei 0.8 V in Phosphatpuffer von pH 7 erhalten.  $[\text{RuO}(\text{bpy})(\text{tpy})]^{2+}$  wurde wie in Lit. [9] beschrieben hergestellt. Die Kinetik wurden mit optischer Spektroskopie ( $\lambda = 406 \text{ nm}$ ) gemessen. Bei dieser Wellenlänge folgt die Oxidation durch  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$  einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung [5]. Experimentelle Bedingungen der Kinetik-Messungen: 0.8 mM DNA, 0.08 mM  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ , 50 mM Phosphatpuffer, pH 7. Die Änderung der Absorption mit der Zeit ließ sich mit einer Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung beschreiben; die Messungen erfolgten an einem Cary-14-Spektrometer. Die experimentellen Bedingungen für elektrokatalytische Spaltung sind in Lit. [5] beschrieben. Die Ergebnisse der Spaltungsexperimente ändern sich bei Behandlung mit Base nicht.
- [14] L. Stryer, *Biochemistry*, Freeman, New York, **1988**, S. 76; *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1991**, S. 78.
- [15] A. H.-J. Wang, J. Nathans, G. van der Marel, J. H. van Boom, A. Rich, *Nature* **1978**, 276, 471; A. H.-J. Wang, G. J. Quigley, A. Rich, *Nucleic Acids Res.* **1979**, 6, 3879.
- [16] B. E. Bowler, K. J. Ahmed, W. I. Sundquist, L. S. Hollis, E. E. Whang, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1299.
- [17] M. Cory, D. D. McKee, J. Kagan, D. W. Henry, J. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2528.