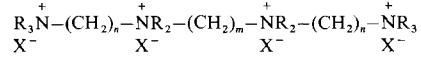


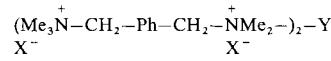
- strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56397, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1533.
- [5] R. Gaboriaud, J.-C. Halle, P. Letellier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1093.
- [6] W. Reeve, C. M. Erikson, P. F. Aluotto, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2747.
- [7] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 72.
- [8] a) G. Klebe, K. H. Böhn, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 78; b) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 643; c) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 163; d) [Lithio-2-mercaptopbenzoxazol · MeOH · HMPA]₂: M. Davidson, C. P. G. S. Thesis, **1991**; e) C. Lambert, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 77; f) Wir fanden kürzlich ein wasserkomplexiertes Lithio-*p*-nitrophenoxid, das ebenfalls eine Fehlordnung des übertragenen Protons aufweist: F. Hampel, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.
- [9] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167.
- [10] C. Lambert, M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [11] a) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6921; b) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 147.
- [12] a) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6509; b) G. E. Underiner, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *ibid.* **1991**, *113*, 8437.
- [13] E. Kaufmann, J. Gose, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1989**, *8*, 2577.

bei **3** ($n = 7$, $\Delta G_{\text{exp}} = 30$) 4.3 (alle ΔG -Werte in kJ mol^{-1}). Damit liegt für Wechselwirkungen mit der DNA der mittlere Wert von 5.2 kJ mol^{-1} im Bereich aller früher analysierten^[6] Salzbrücken, obwohl Molekülsimulationen^[5c] die Präsenz von jeweils zwei bis drei N^+ -H-Wasserstoffbrücken mit den Nucleobasen indizieren. Das Vorliegen eines weitgehend konstanten Bindungssinkrements pro N^+ -Gruppe ist in Einklang mit Wechselwirkungen zwischen der DNA und protonierten Polyaminen^[8] wie auch zwischen Polylysin und Polynucleotiden^[9].



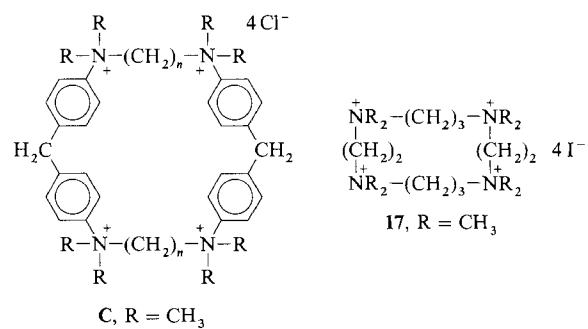
A

	C_{50}	ΔT
A = 3 : $n = 3$, $m = 4$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$	1.2	5.2
4: $n = 3$, $m = 4$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{I}$	2.1	5.3
5: $n = 4$, $m = 2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$	1.5	11.0
6: $n = 4$, $m = 6$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$	1.8	7.0
7: $n = 6$, $m = 2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$	2.2	7.3
8: $n = 6$, $m = 6$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$	3.0 ± 1.0	—



B

B = 9 : $\text{Y} = (\text{CH}_2)_2$, $\text{X} = \text{Br}$	2.5	—
10 : $\text{Y} = (\text{CH}_2)_6$, $\text{X} = \text{Br}$	3.0	1.2
11 : $\text{Y} = \text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2$, $\text{X} = \text{Br}$	2.3	12
$(\text{Ph}-(\text{CH}_2)_4-\text{NMe}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NMe}_2)_2-\text{Y}$ $\text{Y} = (\text{CH}_2)_6$, $\text{X} = \text{Br}$	3.0	1.5
12		



	C_{50}	ΔT
C = 13 : $n = 3$	7.2	2.2
14 : $n = 4$	0.27	5.1
15 : $n = 5$	8.5	1.4
16 : $n = 6$	1.5	3.0
17 :	3.4	—

Schema 1. Strukturen der untersuchten Polyammoniumderivate **1–17**. C_{50} -Werte der Derivate mit B-DNA (Kalbsthymus) in 10^6 M -Einheiten, bestimmt durch Titration mit Ethidiumbromid sowie Änderungen des Schmelzpunktes ΔT der DNA-Komplexe in $^\circ\text{C}$ (mit 10^{-6} M Polyammoniumverbindung). DNA-Konzentration jeweils entsprechend $A_{260} = 0.5$ DNA, 0.01 SHE-Puffer (9.4 mM NaCl, 10 mM EDTA, 2 mM HEPES (2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinoethansulfonsäure]), pH 7).

Vergleicht man die Ergebnisse von Messungen mit peralkylierten Polyammonium-Ionen (Schema 1) mit denen der analogen Verbindungen mit protonierten Stickstoffatomen, so kann der Beitrag der zusätzlich vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen bei den protonierten Verbindungen zur Bindung mit der DNA abgeschätzt werden. In Analogie zu vergleichbaren Untersuchungen von Stewart et al.^[8] mit protonierten Polyaminen benutzten wir als Maß für die

Wechselwirkungen zwischen acyclischen und cyclischen Peralkylammoniumverbindungen und DNA**

Von Hans-Jörg Schneider* und Thomas Blatter

Die Quantifizierung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen DNA^[1] und positiv geladenen Effektoren ist für das Verständnis der biologischen Funktionen von biogenen Aminen^[2], Proteinen und Peptiden^[3] ebenso von Bedeutung wie für die Entwicklung von cytostatischen Wirkstoffen^[4]. Polyamine werden vorwiegend in der stärker negativ geladenen größeren Furche der Doppelhelix durch Coulomb-Wechselwirkungen mit den Ribosephosphatgruppen und unter Umständen auch durch Wasserstoffbrücken zu den Nucleobasen^[5] gebunden. Wir hofften, durch systematische Variation der Polyaminstrukturen – wobei auch bisher noch kaum^[5d] untersuchte peralkylierte Amine sowie Amine, die durch Ringschluß konformativ weitgehend fixiert sind, miteinbezogen werden sollten – weitere Hinweise auf die hier relevanten Mechanismen der molekularen Erkennung zu gewinnen.

Auf der Grundlage des Prinzips additiver Inkremente^[6], mit welchen wir bei bisher über 50 synthetischen Komplexen eine erstaunliche einheitliche Coulomb-Wechselwirkungsenergie von $\Delta G_{\text{ES}} = (5 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Salzbrücke (bei Ionenstärke ≈ 0) fanden^[6b], haben wir zunächst bekannte Gleichgewichtskonstanten^[7] für die Komplexbildung der biogenen Amine **1** ($K = 3.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$), **2** ($K = 5.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) und **3** ($K = 2.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) mit DNA analysiert, (Schema 1). Berücksichtigt man die in computergestützten Molekülmodellierungen^[5c] sichtbaren unterschiedlichen Zahlen n der beteiligten Salzbrücken zwischen N^+ (Amin) und $\text{P}=\text{O}^-$ (DNA), so findet man als Coulomb-Inkrement ΔG_{ES} bei **1** ($n = 3$, $\Delta G_{\text{exp}} = 20$) 6.7, bei **2** ($n = 6$, $\Delta G_{\text{exp}} = 27$) 4.5 und

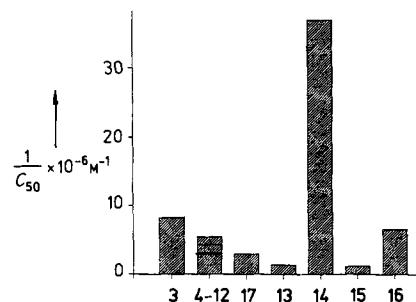
[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. T. Blatter
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
W-6600 Saarbrücken 11

[**] Wirt-Gast/Supramolekulare Chemie, 33. Mitteilung. Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 32. Mitteilung: H.-J. Schneider, I. Theis, *Org. Chem.*, im Druck.

Wechselwirkung mit der B-DNA-Doppelhelix (Kalbsthymus) die Polyaminkonzentrationswerte (C_{50}), die zur 50prozentigen Erniedrigung der Fluoreszenzintensität der intercalierenden Sonde Ethidiumbromid führen. Diese C_{50} -Werte ergeben zumindest näherungsweise ein Maß für die unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung der Polyamine mit der DNA^[18]. Die so beobachteten Affinitäten der alkylierten offenkettigen Verbindungen liegen meist nur wenig niedriger als die der entsprechend geladenen protonierten Verbindungen (vgl. z.B. **4** mit **3**). Damit ist der Beitrag solcher Wasserstoffbrücken fast vernachlässigbar klein; dies ist in Einklang mit Beobachtungen an Amid-Wasserstoffbrücken, welche durch protische Solventien^[10], und besonders durch Wasser, vollständig unterdrückt werden^[11]. Dies schließt kleinere Selektivitätsdifferenzen, z.B. bei einer teilweise basenselektiven Erkennung^[18b], durch zusätzliche Wasserstoffbrücken nicht aus.

Die Variation der Alkylketten in den Tetraammonium-Ionen **4** bis **12** hat erstaunlich geringe Änderungen der C_{50} -Werte (Schema 1) zur Folge, in weitgehender Übereinstimmung mit Stewarts Befunden^[8] bei nichtperalkylierten Polyaminen. Selbst die Einführung von Arenen als Spacer zwischen den N^+ -Gruppen (**9**, **12**, Schema 1) führt zu ähnlichen, durch vier weitgehend ungestörte Salzbrücken erklärbaren Konstanten. Dies resultiert offensichtlich aus der geringen Abstandsabhängigkeit von Coulomb-Potentialen, vor allem aber aus der hohen Flexibilität der offenkettigen Verbindungen.

Ganz anders verhalten sich makrocyclische peralkylierte Tetraammonium-Verbindungen **13**–**17**, welche gegenüber DNA eine Wirksamkeit entfalten, die gegenüber dem Durchschnittswert der offenkettigen Verbindungen um das bis zu 15fache erhöht ist (Schema 1 und 2). (Alle verwende-



Schema 2. Affinitäten der Polyammoniumderivate **3**–**17** zu B-DNA (dargestellt als $1/C_{50} \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ -Werte); für die acyclischen Verbindungen **4**–**12** sind die Minimal- und Maximalwerte innerhalb der Säule angegedeutet.

ten Azoniacyclophane^[12] **13** bis **16** waren in Eintopf-Cyclisierungsverfahren aus bistosylierten 4,4'-Diaminobiphenylmethan und α , ω -Dibromalkanen sowie Permethylierung nach Detosylierung zugänglich^[13]). Das Azoniacyclophane **14** zeigt für eine gegebene Zahl an N^+ -Gruppen die mit Abstand höchste bisher bekannte Wechselwirkung eines Tetraamins mit DNA; gegenüber den anderen Cyclophanen ist für **14** mit $\Delta T = 5.1^\circ\text{C}$ auch die Änderung der Schmelztemperatur des DNA-Komplexes deutlich höher (Schema 1).

Worin liegen die Gründe für die besondere Wirksamkeit eines Azoniacyclophans? Da z.B. die Wirtverbindung **16** Adenosinphosphate mit $K = 10^3$ bis 10^4 M^{-1} unter Einschluß der Nucleobase innerhalb der Cyclophan-Cavität binden^[14], und ein größeres Acridinophan^[15] sich als potenter Intercalator herausgestellt hat^[16] (unter Verletzung des „neighbour exclusion“-Prinzips^[17], nach welchem der Einschluß mehrerer Intercalatoren zwischen benachbarten Ba-

senpaaren normalerweise nicht möglich ist), erschien ein zusätzlicher Beitrag zur Bindung der Cyclophane an die DNA durch Intercalation nicht ausgeschlossen. Um dies zu prüfen, haben wir sowohl NMR- als auch Viskositätsuntersuchungen durchgeführt, welche übereinstimmend eine Intercalation ausschließen: Während typische Intercalatoren, z.B. durch Ringstromeffekte, Verschiebungen der NMR-Signale von $\delta = -0.7$ auf das Intercalat bewirken^[18], beobachteten wir maximale Differenzen von -0.02 bei allen aromatischen Protonen. Ebenso zeigen die Cyclophane ähnliche kleine Viskositätsänderungen ($L/L_0 = 0.95$ bis 1.05) mit DNA wie z.B. das offenkettige Spermin **3**, während Intercalatoren die Viskosität wesentlich erhöhen^[19] (z.B. bei Chinacrin: $L/L_0 = 1.16$). Beide Methoden belegten auch die fehlende Intercalation bei den offenkettigen Verbindungen **11** und **12**. Damit bleibt auch für die Azoniacyclophane die elektrostatische Bindung der dominierende Faktor. Molekülsimulationen zeigen, daß der besonders effektive Makrocyclus **14** in der großen Furche der DNA-Doppelhelix genügend Platz findet und dabei weitgehend Ionenpaarkontakte zwischen positivierten $^+N\text{-C-H}$ -Protonen und den Ribosephosphat-Sauerstoffatomen ermöglicht.

Zusammengefaßt ergeben die vorliegenden Befunde: 1. Die ionische Bindung zwischen Polyaminen und DNA läßt sich durch additive Inkremente von je $5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Salzbrücke beschreiben und fügt sich damit in den allgemeinen Rahmen zahlreicher anorganischer und organischer Ionenpaare ein. 2. Peralkylierte Verbindungen haben nahezu die gleiche Affinität zur DNA wie biogene, protonierte Amine, wodurch auch hier der geringe Beitrag von Wasserstoffbrückenbindungen zur Bindung an die DNA deutlich wird. 3. Relativ starr gebaute Azoniacyclophane können ebenso unterschiedliche wie hohe Affinitäten zeigen, obwohl ihre Areneinheiten nicht an Intercalationen beteiligt sind^[20].

Eingegangen am 26. März 1992 [Z 5262]

- [1] a) W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer, New York, 1984; b) G. S. Manning, *Quart. Rev. Biophys.* **1978**, *11*, 179.
- [2] C. W. Tabor, H. Tabor, *Annu. Rev. Biochem.* **1984**, *53*, 749.
- [3] D. L. Ollis, S. W. White, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 981.
- [4] a) *Chemistry and Physics of DNA-Ligand Interaction* (Hrsg.: N. R. Kallenbach), Adenine Press, Guilderland, NY, USA, 1989; b) S. Neidle, Z. Abramam, *Crit. Rev. Biochem.* **1984**, *17*, 73.
- [5] a) H. R. Drew, R. E. Dickerson, *J. Mol. Biol.* **1981**, *151*, 535; b) S. Jain, G. Zon, M. Sundaralingam, *Biochemistry* **1989**, *28*, 2360; c) L. Streckowski, D. B. Harden, R. L. Wydra, K. D. Stewart, W. D. Wilson, *J. Mol. Recognit.* **1989**, *2*, 158; d) eine frühere Untersuchung mit DNA und einem peralkylierten Steroidiamin enthält keine Angaben zum Beitrag von Wasserstoffbrückenbindungen: D. J. Patel, L. L. Canuel, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 24.
- [6] a) H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *30*, 1417; b) H.-J. Schneider, I. Theis, *ibid.* **1989**, *101*, 757 bzw. **1989**, *28*, 753; c) H.-J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [7] W. H. Braunlin, T. J. Strick, M. T. Record, Jr., *Biopolymers* **1982**, *21*, 1301.
- [8] a) K. D. Stewart, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1988**, *152*, 1441; b) K. D. Stewart, T. A. Gray, *J. Phys. Org. Chem.*, im Druck, zit. Lit. (Wir danken Dr. K. D. Stewart, Burrough Wellcome Co, Research Triangle Park, USA, für einen Vorabdruck).
- [9] S. A. Latt, M. A. Sober, *Biochemistry* **1967**, *6*, 3293; Interessanterweise zeigen Assoziationskonstanten ($\lg K$) von Polylysin mit Polynukleotiden einen linearen Anstieg mit der Länge der Peptide, wobei sich aus den angegebenen Werten [9] ebenfalls ein Wert von $\Delta G \approx 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Lysineinheit berechnen läßt (bei Extrapolation auf Ionenstärke = 0).
- [10] Vgl. H.-J. Schneider, R. K. Juneja, S. Simova, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1211 sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] W. J. Jorgensen, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 184.
- [12] K. Odashima, K. Koga in *Cyclophanes*, Vol. 2 (Hrsg.: P. M. Kuhn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, 1983, 629.
- [13] H.-J. Schneider, R. Busch, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 747.
- [14] H.-H. Schneider, T. Blatter, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [15] S. C. Zimmerman, C. R. Lamberson, M. Cory, T. A. Fairly, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6805.

- [16] J. M. Veal, Y. Li, S. C. Zimmerman, C. R. Lamborn, M. Cory, G. Zon, W. D. Wilson, *Biochemistry* **1990**, *29*, 10918; siehe auch: L. P. G. Wakelin, M. Romanos, T. K. Chen, E. S. Canelakis, M. J. Waring, *ibid.* **1978**, *17*, 5057.
 - [17] L. P. G. Wakelin, M. Romanos, T. K. Chen, D. Glaubiger, E. S. Canelakis, M. J. Waring, *Biochemistry* **1978**, *17*, 5057, zit. Lit.
 - [18] Vgl. z.B. a) S. Chandrasekaran, S. Kusuma, D. W. Boykin, W. D. Wilson, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 630; b) W. D. Wilson, F. A. Tanious, H.-J. Barton, R. L. Wydra, R. L. Jones, D. W. Boykin, L. Strekowski, *Anti-Cancer Drug Des.* **1990**, *5*, 31.
 - [19] Beispieldweise: W. A. Denny, *Anti-Cancer Drug Des.* **1989**, *4*, 241.
 - [20] Die C_{50} -Messungen [8] und die Schmelzpunktuntersuchungen [22] wurden – wie in der angegebenen Literatur beschrieben – mit Kalbsthymus-DNA durchgeführt (mittleres Molgewicht 8.9 Mio.); für die Viskositäts [23]- und NMR-Untersuchungen [18] wurde durch Ultraschallbehandlung DNA-Lösungen mit $500\,000 < M < 800\,000$ (viskosimetrisch [24]) hergestellt. Die Ionenstärke bei den C_{50} -Bestimmungen betrug 0.01 [17] und sollte nach Literaturuntersuchungen [9, 21] nur zu kleinen Erniedrigungen der Komplexierungsenergien führen.
 - [21] a) H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442; b) H.-J. Schneider, I. Theis, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3066.
 - [22] H. S. Basu, L. J. Marton, *Biochem. J.* **1987**, *244*, 243.
 - [23] U. Wirth, O. Buchardt, T. Koch, P. E. Nielsen, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 932.
 - [24] a) J. E. Godfrey, *Biophys. Chem.* **1976**, *5*, 285; b) J. Eigner, P. Doty, *J. Mol. Biol.* **1965**, *12*, 549.

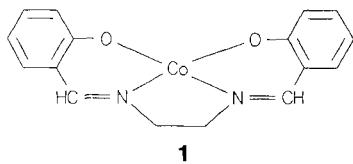
Die elektrochemische Oxidation von $[\text{Co}^{II}(\text{salen})]$ in Lösungsmittelgemischen – ein Beispiel für ein Leiterschema mit gekoppelten Elektronentransfer- und Lösungsmittelaustauschreaktionen**

Von *Emerich Eichhorn, Anton Rieker und Bernd Speiser**

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich wurden von Evans^[1] Elektrodenprozesse diskutiert, in denen Elektronentransfer- (E) und chemische (C) Reaktionen so gekoppelt sind, daß bei waagrechter bzw. senkrechter Formulierung der E- bzw. C-Schritte ein geschlossenes, cyclisches Quadratschema gebildet wird. Zaun- (mehr als zwei Oxidationsstufen, jeweils zwei strukturell unterschiedliche Verbindungen pro Oxidationsstufe) und Leiterschemata (mehr als zwei durch Strukturveränderungen verknüpfte Verbindungen, jeweils zwei Oxidationsstufen) sind erweiterte Quadratschemata, wobei Evans betont, daß Leiterschemata weniger verbreitet seien als Zaunschemata^[2]. Er zitiert eine Reihe von Systemen^[3], bei denen die verschiedenen Ladungstransfers des Leiterschemas im Experiment nicht getrennt erfaßt werden konnten.

Wir stellen nun ein Beispiel für ein dreiprossiges Leiterschema vor, das wir bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyliden)ethylendiaminatocobalt(II), [Co(salen)] 1, in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Gemischen gefunden haben, und bei dem alle Elektronentransferreaktionen beobachtet werden können.

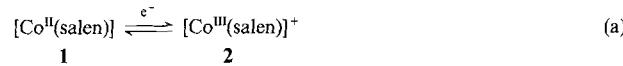


[*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser, Dipl.-Chem. E. Eichhorn, Prof. Dr. A. Rieker
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1

[**] Elektrochemie von Oxygenierungskatalysatoren, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung durch Sachmittel, vom Land Baden-Württemberg durch ein Graduiertenförderungsstipendium für E. E. und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Heisenberg-Stipendium für B. S. gefördert.

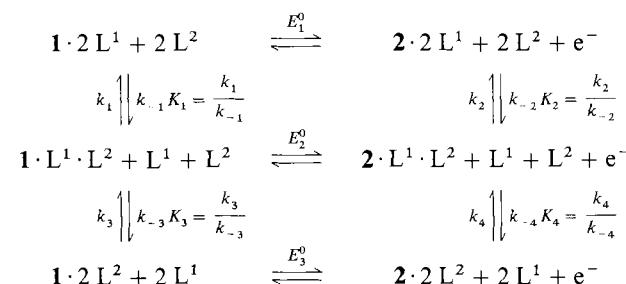
1 wird als Sauerstoffüberträger zur Oxygenierung organischer Substrate eingesetzt¹⁴⁾ und ist eine Modellverbindung für Enzyme mit Monooxygenase-, Dioxygenase- oder Peroxidaseaktivität. Beim Sauerstofftransfer hängt die katalytische Wirkung stark von der Natur des Lösungsmittels ab^{14, 5)}.

Frühere Arbeiten hatten bereits gezeigt, daß sich der Komplex **1** in einem relativ schnellen quasireversiblen Ein-elektronenübergang [Gl. (a)] oxidieren läßt^[16], dessen Formalpotential E° stark mit dem verwendeten Lösungsmittel



variiert. Der Komplex **1** muß daher mit dem Solvens auf einer bislang nicht im Detail geklärte Weise wechselwirken. Im Zusammenhang mit der Katalysereaktion zeigten Carter et al.^[7], daß eine Beziehung zwischen E^0 und dem Vermögen von **1** besteht, Sauerstoff zu binden. Zum Verständnis und zur Steuerung der Katalysereaktion, in der wohl auch die Oxidation von **1** zum kationischen Co^{III} -Komplex **2** nach Gleichung (a) eine Rolle spielt^[8], ist die Kenntnis der Struktur des jeweils vorliegenden Co-Komplexes in den einzelnen Lösungsmitteln und dessen Elektrochemie sehr wichtig. Um diese verschiedenen Komplexe in unterschiedlichen Solventien zu definieren, haben wir die Oxidation nach Gleichung (a) an einer Pt-Elektrode mit Hilfe der Cyclovoltammetrie^[9] untersucht.

Sowohl in Dimethylformamid (DMF) als auch in Pyridin (py) beobachtet man nur ein Peakpaar in den Cyclovoltammogrammen. Benutzt man dagegen Gemische dieser zweien Lösungsmittel, tauchen beim Übergang von L¹ (dmf) zu L² (py) nacheinander die Peaks dreier reduzierbarer Verbindungen auf (Abb. 1). Dies kann nur erklärt werden, wenn drei Co^{III}-Komplexe elektroaktiv sind (Formalpotentiale E_1^0 , E_2^0 und E_3^0 in Schema 1).



Schema 1. Leiterschema für die Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ I in einem Gemisch zweier Lösungsmittel bei zwei komplexierten Solvensmolekülen L^1 und L^2 , hier: DME/Pyridin, Dichlormethan/Pyridin oder Acetonitril/Pyridin

Ausgehend vom quasireversiblen Voltammogramm in DMF [$E_1^0 = -471$ mV versus Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)] spaltet der Reduktionspeak bei Zugabe von Pyridin (Pyridin-Unterschluß in bezug auf die Konzentration von **1**) auf (Peaks 1 und 2 in Abb. 1a). Liegen Komplex **1** und Pyridin in äquimolaren Mengen vor, dominiert bereits Peak 2, bei weiterer Zugabe von Pyridin schließlich Peak 3. Mit zunehmender Pyridin-Konzentration wird nach dem Elektronentransfer aus **2** · 2 DMF zunächst **2** · DMF · py und dann **2** · py gebildet. Diese drei Komplexe werden bei genügend unterschiedlichem Potential reduziert, so daß getrennte Peaks im Cyclovoltammogramm beobachtet werden können. Der Oxidationspeak verbreitert sich bis zu einem ca. 120fachen Überschluß an Pyridin gegenüber **1**, um dann mit Peak 3 zusammen in Richtung negativer Potentiale zu wan-