

Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagramm des Komplexes $[L^2 \cdot CuCl]Cl$ (K^8).

ihnen nicht zugrunde. Sie weisen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, lediglich die untersuchten Nickelkomplexe sind oktaedrisch. Die Übergangstemperaturen aller Komplexe sind – bei Abwesenheit einer kristallinen Phase – für Metallomesogene relativ niedrig. Die hexagonal-kolumnare Phase scheint dann gebildet zu werden, wenn der größere Ligand L^2 oder das Zn^{II} -Ion vorliegen. Erste Messungen ergaben, daß auch die hier beschriebenen Nickelkomplexe paramagnetisch sind.

Experimentelles

L^1 : Tris(2-aminoethyl)amin wurde mit 3,4-Bis(decyloxy)benzoylchlorid umgesetzt [14] und das Produkt zum Amin reduziert [3] (54% Ausbeute); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3302\text{ cm}^{-1}$, 2925, 2855, 1606, 1589, 1512, 1467, 1380, 1264, 1231, 1134, 1044, 801, 722; 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.85$ (s, 1 H, arom.), 6.65–6.80 (m, 2 H, arom.), 3.95 (m, 4 H, OCH_3), 3.65 (s, 2 H, $ArCH_2$), 2.60 (m, 4 H, CH_2N), 1.75 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1.10–1.60 (m, 28 H, Alkoxy- CH_2), 0.85 (t, 6 H, CH_3); EI-MS (70 eV): m/z (%): 1352 (11) [M^+], 460 (100); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{87}H_{150}N_4O_9$ (1354.15 $g\text{ mol}^{-1}$): C 77.17, H 11.61, N 4.14, O 7.09; gef.: C 77.17, H 11.55, N 4.08.

L^2 : Dieser Ligand wurde wie an anderer Stelle beschrieben [15] hergestellt.

K^1 – K^8 : Zu L^1 bzw. L^2 in EtOH wird bei 60 °C eine äquimolare Menge an Metallsalz, gelöst in EtOH, getropft. Nach 3 h Rühren bei 60 °C und Stehenlassen im Kühlschrank (12 h) wird filtriert, der Rückstand aus EtOH umkristallisiert und der in Benzol aufgenommene Feststoff gefriergetrocknet. Zur Synthese von K^5 wurde zu K^4 in Aceton bei 50 °C eine äquimolare Menge an NaSCN in Aceton gegeben. Nach 30 min wurde heiß filtriert, wie beschrieben aufgearbeitet und aus Benzol umkristallisiert. 85–92% Ausbeute.

Komplexe mit L^1 (exemplarisch: $L^1 \cdot ZnCl_2$): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3193\text{ cm}^{-1}$, 2925, 2855, 1606, 1589, 1515, 1467, 1380, 1265, 1141, 1044, 812, 722; 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.05$ (br., 1 H, arom.), 6.95 (br., 1 H, arom.), 6.75 (d, 1 H, arom.), 3.8–4.1 (m, 6 H, OCH_2 , $ArCH_2N$), 2.5–2.8 (br., 4 H, NCH_2CH_2N), 1.6–1.9 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 1.1–1.5 (m, 28 H, Alkoxy- CH_2), 0.9 (t, 3 H, CH_3); Elementaranalysen (%): [$L^1 \cdot CoCl$] Cl (K^1): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2CoN_4O_6$ (1483.99 $g\text{ mol}^{-1}$): C 70.42, H 10.60, N 3.78, Cl 4.78, Co 3.97, O 6.47; gef.: C 70.25, H 10.60, N 3.94; $L^1 \cdot NiCl_2$ (K^2): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2NiN_4O_6$ (1483.75 $g\text{ mol}^{-1}$): C 70.43, H 10.60, N 3.78, Cl 4.78, Ni 3.96, O 6.47; gef.: C 70.17, H 10.87, N 3.80; [$L^1 \cdot Ni(NO_3)_2$] Cl (K^3): ber. für $C_{87}H_{156}NiN_6O_{12}$ (1536.85 $g\text{ mol}^{-1}$): C 67.99, H 10.23, N 5.47, Ni 3.82, O 12.49; gef.: C 68.05, H 10.11, N 5.37; [$L^1 \cdot CuCl$] Cl (K^4): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2CuN_4O_6$ (1488.60 $g\text{ mol}^{-1}$): C 70.20, H 10.56, N 3.76, Cl 4.76, Cu 4.27, O 6.45; gef.: C 69.69, H 10.95, N 4.28; [$L^1 \cdot Cu(NCS)_2$] Cl (K^5): ber. für $C_{87}H_{156}CuN_4O_6S_2$ (1533.93 $g\text{ mol}^{-1}$): C 69.68, H 10.25, N 5.48, Cu 4.14, S 4.18, O 6.47; gef.: C 68.80, H 10.35, N 6.55, Cu 4.30, S 4.10; [$L^1 \cdot Cu(NO_3)_2$] Cl (K^6): ber. für $C_{87}H_{156}CuN_6O_{12}$ (1541.70 $g\text{ mol}^{-1}$): C 67.78, H 10.20, N 5.45, Cu 4.25, O 12.45; gef.: C 67.64, H 10.05, N 5.45; $L^1 \cdot ZnCl_2$ (K^7): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2ZnN_4O_6$ (1490.45 $g\text{ mol}^{-1}$): C 70.11, H 10.55, N 3.76, Cl 4.76, Zn 4.39, O 6.44; gef.: C 68.95, H 10.38, N 4.07.

Komplex mit L^2 : [$L^2 \cdot CuCl$] Cl (K^8): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3304\text{ cm}^{-1}$, 2924, 2855, 1635, 1602, 1581, 1508, 1468, 1392, 1270, 1131, 1040, 761, 722; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{180}H_{312}Cl_2CuN_{10}O_{18}$ (3038.81 $g\text{ mol}^{-1}$): C 71.15, H 10.35, N 4.61, Cl 2.33, Cu 2.17, O 9.48; gef.: C 70.42, H 10.47, N 4.35, Cl 2.32, Cu 2.34.

Eingegangen am 13. März 1996 [Z 8922]

Stichworte: Dendrimere · Komplexe mit Stickstoffliganden · Koordination · Mesophasen · Metallomesogene

- [1] a) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375; b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 215; D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1992**, S. 405; d) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861; e) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 348; f) J. L. Serrano, *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] A.-M. Giroud-Godquin, A. Rassat, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1982**, 294, 241.
- [3] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 30.
- [4] a) Yu. G. Galyametdinov, I. G. Bikchantaev, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58, 1326; b) Yu. G. Galyametdinov, O. N. Kadkin, A. V. Prosvirin, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1994**, 941; *Russ. Chem. Bull.* **1994**, 43, 887; c) K. Griesar, Y. Galyametdinov, M. Athanassopoulou, I. Ovchinnikov, W. Haase, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 381; d) W. Pyzuk, Yu. Galyametdinov, *Liq. Crystals* **1993**, 15, 265.
- [5] a) H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, R. Dhillon, D. A. Dunmur, S. E. Hunt, E. Lalinde, A. A. Maggs, R. Orr, P. Styring, M. S. Wragg, P. Maitlis, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1861; b) D. Guillon, D. W. Bruce, P. Maldivi, M. Ibn-Elhaj, R. Dhillon, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 182.
- [6] a) Y. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1989**, 1931; b) Y. Galyametdinov, G. Ivanova, K. Griesar, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, W. Haase, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 739; c) W. Haase, K. Griesar, M. F. Iskander, Y. Galyametdinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sect. C* **1993**, 3, 115; d) M. Marcos, J. L. Serrano, P. J. Alonso, J. I. Martinez, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 173.
- [7] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 233.
- [8] a) S. G. Zipp, A. P. Zipp, S. K. Madan, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 14, 29, zit. Lit.; b) P. Paoletti, L. Fabrizzi, *ibid.* **1975**, 15, 435, zit. Lit.; c) M. J. Gaudin, C. R. Clark, D. A. Buckingham, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2569, zit. Lit.; d) G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *ibid.* **1990**, 29, 4779.
- [9] D. A. Buckingham, J. D. Edwards, G. M. McLaughlin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2770.
- [10] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 41.
- [11] P. C. Jain, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 724.
- [12] K. N. Raymond, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1632.
- [13] M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, VCH, Weinheim **1994**, S. 61 ff.
- [14] U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 572, 790.
- [15] U. Stebani, G. Lattermann, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 578.

Untersuchung molekularer Erkennung durch EPR-, ENDOR- und NMR-Spektroskopie**

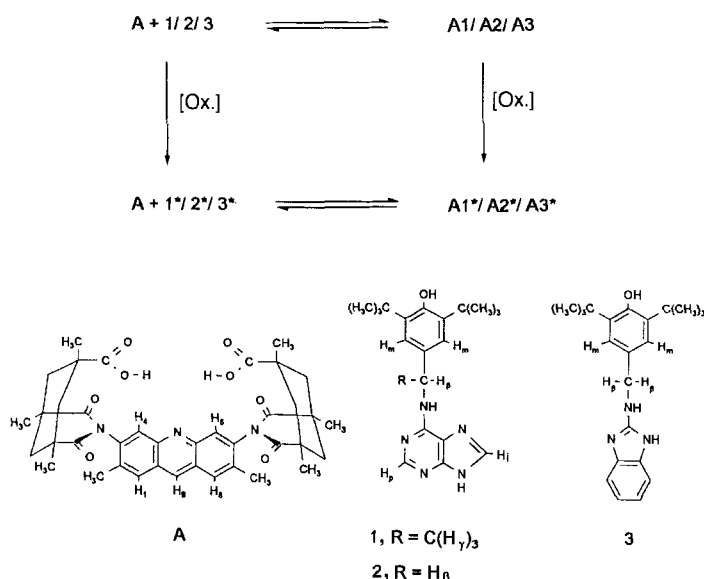
Martin Jäger und Hartmut B. Stegmann*

Molekulare Erkennung wird die Komplexbildung zwischen Modellrezeptoren und -substraten genannt^[1]. Sie bildet die Basis natürlicher Phänomene wie Transport, Katalyse, Regulation und hat daher ein außergewöhnliches Interesse an intermolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen. Bei derartigen Schlüssel-Schloß-Interaktionen handelt es sich um dynamische Systeme bezüglich des Bildungsgleichgewichts und der Konformationen aller Reaktionspartner. Daher haben wir uns entschlossen, solche Systeme parallel mit kernmagnetischer (1H -NMR; 250 MHz) sowie mit elektronparamagnetischer (EPR; 10 kHz) und Elektron-Kern-Doppel-Resonanzspektroskopie (ENDOR) zu untersuchen. Die unterschiedliche Zeitauflösung der Metho-

[*] Prof. Dr. H. B. Stegmann, Dipl.-Chem. M. Jäger
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/295246
E-mail: stegmann@uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Analytische Chemie“ (Stipendium für M. J.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. H.-J. Egelhaaf und Herrn Dipl.-Chem. B. Lehr für die Durchführung der optischen Untersuchungen.

den bedingt komplementären Informationsgewinn. Für diese Untersuchungen geeignet erschien uns der bekannte Rezeptor **A** (Schema 1), dessen funktionelle Gruppen einen schloßzylinderähnlichen Hohlraum mit spezifischer Affinität gegenüber



Schema 1. Rezeptor(A)-Substrat(1/1*, 2/2*, 3/3*)-Beziehung und Wege der oxidativen Radikalgenerierung; Nomenklatur der Sonden am Formelschema.

Purin- und Benzimidazolstrukturelementen bilden^[2]. Als potentiell paramagnetischen Molekülteil haben wir diese Heterocyclen mit geeigneten Phenolbausteinen an einer der intermolekularen Wechselwirkungen nicht beeinträchtigenden Position substituiert, so daß die resultierenden Verbindungen **1–3** als Substrate erkannt werden können. Die paramagnetischen Komplexe **A1*–A3*** können durch monovalente Oxidation der Phenole **1–3** erhalten werden (Schema 1).

Sowohl die Spektren der diamagnetischen als auch die der paramagnetischen Assoziat sind konzentrations- und temperaturabhängig. Die Zahl der NMR-Absorptionen bleibt bei Variation dieser Parameter konstant – bei den gemessenen chemischen Verschiebungen handelt es sich also um Mittelwerte. Jedoch werden charakteristische^[3,4] Signalverschiebungen beobachtet, die bei den aromatischen Protonen am deutlichsten ausgeprägt sind. Beispiele dafür liegen mit den in Abbildungen 1

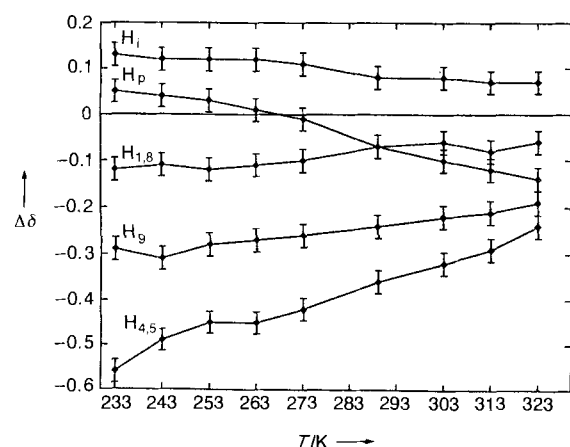


Abb. 1. Chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ von H₉, H_{1,8}, H_{4,5}, H_β, H₁ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Gleichgewicht **A + 1** in CDCl₃.

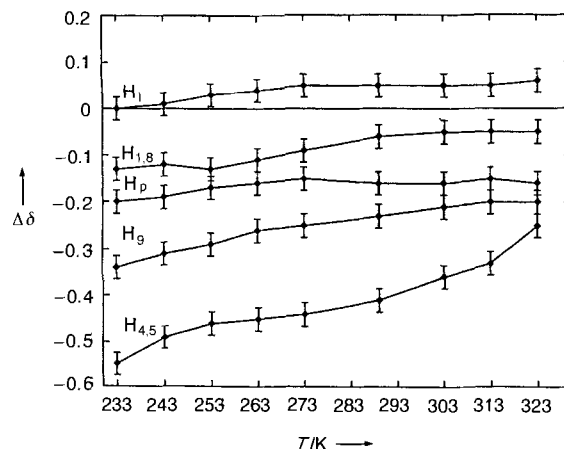


Abb. 2. Chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ von H₉, H_{1,8}, H_{4,5}, H_β, H₁ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Gleichgewicht **A + 2** in CDCl₃.

und **2** in Abhängigkeit von der Meßtemperatur gezeigten $\Delta\delta$ -Werten vor. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von komplexierter und freier Form, $\Delta\delta = \delta_{\text{kompl}} - \delta_{\text{frei}}$, eliminiert die Temperaturabhängigkeit der freien Spezies, beinhaltet somit nur noch auf Komplexierung zurückzuführende Eigenschaften und kann daher als Hinweis für die Existenz intermolekularer Wechselwirkungen gewertet werden. Im einzelnen unterliegt $\Delta\delta$ den Einflüssen aus dem Komplexbildungsgleichgewicht, den Komplexkonformationen sowie einem zusätzlichen Protonierungsgleichgewicht, wie im folgenden diskutiert wird.

Im wesentlichen konvergieren die temperaturabhängigen $|\Delta\delta|$ -Werte gegen Null, wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Ebenso läßt sich bei systematischer Variation des Konzentrationsverhältnisses der Komponenten und konstanter Temperatur eine Annäherung der gemessenen chemischen Verschiebungen an die der reinen Komponenten finden ($\lim_{\text{kompl} \rightarrow 0} \Delta\delta_{\text{frei}} = 0$, $\lim_{\text{frei} \rightarrow 0} \Delta\delta_{\text{kompl}} = 0$). Somit wird das Vorliegen eines gegenüber der NMR-Zeitskala schnellen Gleichgewichts bestätigt.

Die Protonen H₉, H_{4,5}, H_{1,8} des Acridingerüsts von **A** unterliegen bei Komplexierung dem Shielding-Effekt der Purin- und der Benzimidazoleinheit und absorbieren daher bei höherem Feld. Darüber hinaus ist auch das intramolekulare Protonenübertragungsgleichgewicht^[5] zu berücksichtigen, auf das weiter unten eingegangen wird. Bei den Purinderivaten **1** und **2** wird durch den „Griff der Carboxylzangen“ die Elektronendichte im Imidazolring verringert, woraus eine Tieffeldverschiebung der H₇-Signale resultiert. Die quantitative Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Substrats (NMR-Titration) ermöglicht die Abschätzung der Komplexbildungskonstanten. Dazu haben wir als CIS-Werte^[6] (CIS = complexation induced shifts) für bei Raumtemperatur vollständig gebundenes Substrat die bei größtem experimentell zugänglichem Rezeptor-Substrat-Verhältnis gefundenen chemischen Verschiebungen angenommen, da eine numerische Approximation (Kurvenanpassung über Non-linear-least-squares-Verfahren nach einem Marquardt-Algorithmus) diese als Grenzwerte ausweist. Eine Analyse der Meßdaten unter Verwendung eines Hill-Plots^[7,8] liefert einen Hill-Koeffizienten von $n_H = 1$ und damit die Bestätigung der erwarteten Komplexbildung mit einem Rezeptor-Substrat-Verhältnis 1:1 sowie die Ermittlung folgender Assoziationskonstanten: $K_A = 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ für **A1** und $K_A = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ für **A2**. Ein Vergleich mit Daten der unsubstituierten heterocyclischen Basen^[3] zeigt, daß der Benzylsubstituent die molekulare Erkennung fast nicht beeinflusst.

UV- und VIS- sowie Fluoreszenzmessungen belegen die Existenz des Gleichgewichts zwischen protoniertem und deprotoniertem Acridingerüst. Das Fluoreszenzanregungsspektrum zeigt eine deutlich bathochrome Verschiebung des S_0 - S_1 -Übergangs (Bande bei 410–430 nm) der protonierten Form von **A** gegenüber demselben Übergang der deprotonierten Spezies (Bandenmaximum bei 390 nm). Das Emissionsspektrum (Anregung bei 360 nm) ist ein Mischspektrum, das beide Formen enthält; Konzentrationsmeßreihen ergeben über die Änderung der Anteile beider Formen, daß durch Zusatz von **1**, **2** oder **3** die Autoprotolyse des Rezeptors zurückgedrängt wird. Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Spektren sind die EPR- und ENDOR-Spektren wegen der schnelleren Zeitskala dieser Methoden als Überlagerung getrennter Signale für Schlüssel bzw. Schlüssel-Schloß-Komplex zu interpretieren. So zeigt z.B. Abbildung 3,

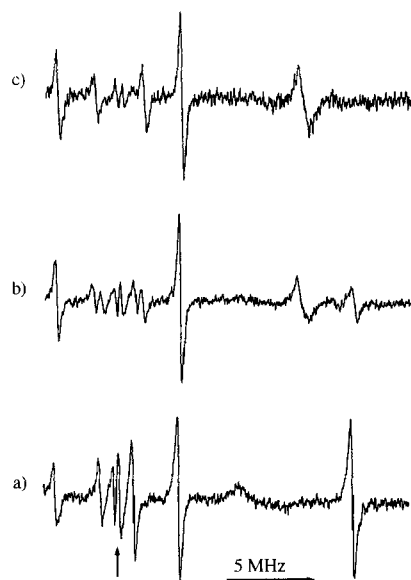


Abb. 3. ENDOR-Spektren unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse in CH_2Cl_2 bei $T = 243\text{ K}$ von **1*** (a), $[\text{1*}]:[\text{A}] = 1:1$, $[\text{1*}]:[\text{A}] = 1:2$ (c). Pfeil: Larmor-Frequenz des freien Protons bei $\nu = 14.32\text{ MHz}$.

daß im ENDOR-Spektrum von **1*** durch Zusatz von **A** zunächst weitere Linien auftreten, die sich bei nochmaliger Erhöhung der Rezeptorkonzentration zwar wieder auf die ursprünglichen sieben abgebildeten, jedoch hinsichtlich ihrer Frequenz veränderten Absorptionen reduzieren.

Wir ordnen das Spektrum in Abbildung 3c dem Komplex **A1*** zu; Abbildung 3b zeigt demnach ein Mischspektrum von **1*** und **A1***. Das Phenoxyl-Radikal **1*** ist bei $T = 243\text{ K}$ durch die in Tabelle 1 wiedergegebenen Parameter charakterisiert. Zusatz des Rezeptors **A** bedingt eine Abnahme der β -Protonenkopplung und eine Zunahme von a_{H^β} . Die Zuordnung der

Tabelle 1. EPR- und ENDOR-Daten von **1***, **A1***, **2***, **A2***, **3***, aufgenommen in CH_2Cl_2 .

1* ($T = 243\text{ K}$)	A1* ($T = 243\text{ K}$)	2* ($T = 298\text{ K}$)	A2* ($T = 252\text{ K}$)	3* ($T = 298\text{ K}$)
$a_{\text{H}^\beta} = 6.95\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta} = 5.37\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta}^{(2)} = 9.18\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta} = 10.90\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta}^{(2)} = 11.80\text{ G}$
$a_{\text{N}} = 1.81\text{ G}$		$a_{\text{N}} = 2.15\text{ G}$	$a_{\text{N}} = 2.04\text{ G}$	$a_{\text{N}} = 1.25\text{ G}$
$a_{\text{H}^\beta}^{(1)} = 1.81\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta}^{(2)} = 1.81\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta}^{(2)} = 1.88\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta}^{(2)} = 1.88\text{ G}$	$a_{\text{H}^\beta}^{(2)} = 1.84\text{ G}$
$a_{\text{H}^\gamma}^{(3)} = 0.49$	$a_{\text{H}^\gamma}^{(3)} = 0.71\text{ G}$			
$g = 2.00456$		$g = 2.00455$		$g = 2.00458$

Kopplungskonstanten konnte zusätzlich durch General-Triple-Experimente gesichert werden. Bei $T = 203\text{ K}$ werden darüber hinaus neue Signale beobachtet, die im Frequenzbereich der β -Protonenkopplung des Komplexes **A1*** liegen, so daß wir sie analog Lit.^[3,4] auf unterschiedliche Konformationen des Schlüssels im Schloß zurückführen.

In Analogie läßt sich Abbildung 4b als Mischspektrum von freiem und komplexiertem **3*** deuten. Das Signal des Phenoxyls **3*** kann mit den in Tabelle 1 angegebenen Daten interpretiert werden. Durch Zugabe von **A** ändert sich die Hyperfeinstruktur (HFS) (Abb. 4b). Offenbar findet eine Über-

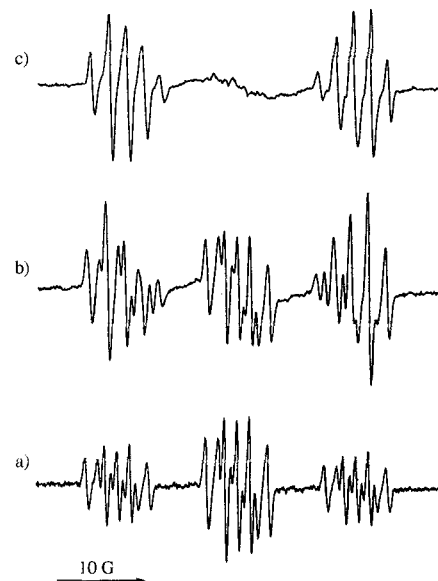


Abb. 4. EPR-Spektren in CH_2Cl_2 bei $T = 293\text{ K}$ von **3*** (a), **3* + A** (b), Differenzspektrum $b - a$ (c).

lagerung der Signale mindestens zweier Spezies statt. Tatsächlich liefert die Subtraktion des Spektrums des freien **3*** die in Abbildung 4c gezeigte Hyperfeinstruktur.

Dieses Spektrum ist nur zu verstehen, wenn eine Beeinflussung der innermolekularen Beweglichkeit von **3*** durch die Komplexbildung angenommen wird. Während bei unkomplexiertem **3*** diese Prozesse, die zur Äquivalenz der beiden β -Protonen führen, schnell genug sind, um eine Tripletstruktur zu erzeugen, wird durch die Wechselwirkung mit dem Rezeptor **A** das Signal bei gleicher Temperatur in den Koaleszenzbereich verschoben.

Der Einfluß der Temperaturvariation auf die Dynamik des Substrats bei konstantem Konzentrationsverhältnis ist an System **A2*** in Abbildung 5 dargestellt. Während das Signal von

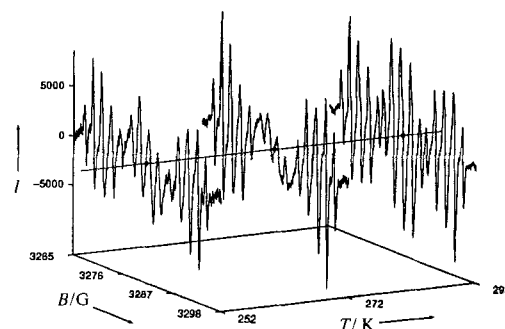


Abb. 5. EPR-Spektren von **2* + A** in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen. I = Intensität (willkürliche Einheiten).

freiem **2*** durch eine aus der Äquivalenz der β -Protonen resultierende Triplettstruktur mit Intensitätsverhältnis 1:2:1 ($a_{H\beta}^{(2)} = 9.18$ G, weitere HF-Parameter in Tabelle 1) bei $T = 293$ K charakterisiert ist, schränkt Rezeptorzusatz die Beweglichkeit von **2*** schon bei Raumtemperatur ein, so daß die drei auf die β -Protonenkopplungen zurückzuführenden Signalgruppen annähernd gleiche Intensität aufweisen. Mit abnehmender Temperatur werden die mittleren HFS-Komponenten zunehmend breiter, um nach dem Koaleszenzgebiet wieder an Intensität zu gewinnen. Aus Abbildung 5 lassen sich bei $T = 252$ K $a_{H\beta} = 10.90$ G und $a_{H\alpha} = 8.32$ G (übrige Daten in Tabelle 1) als für den Komplex **A2*** charakteristische Hyperfeinkopplungskonstanten entnehmen. Damit hat diese HFS jetzt Quartett-Charakter. Die für freies **2*** gefundene β -Protonenkopplung ($a_{H\beta}^{(2)} = 9.18$ G) stellt also noch nicht den Mittelwert beider β -Kopplungen von **A2*** dar. In Abwesenheit von **A** läßt sich für **2*** keine vergleichbare Temperaturabhängigkeit finden, so daß für **2*** die magnetische Inäquivalenz der β -Protonen bei $T < 272$ K eine Konsequenz der Schlüssel-Schloß-Interaktion ist.

Die quantitative Auswertung dieser Molekuldynamik von **A2*** nach Arrhenius über den experimentell zugänglichen Temperaturbereich zwischen 252 K und 333 K unter Annahme eines Two-jump-Mechanismus ergibt eine Aktivierungsenergie von $8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $k_{293} = 47$ MHz.

Ein derartiger, in Abbildung 6 dargestellter Two-jump-Mechanismus als Interpretation des beobachteten Temperaturver-

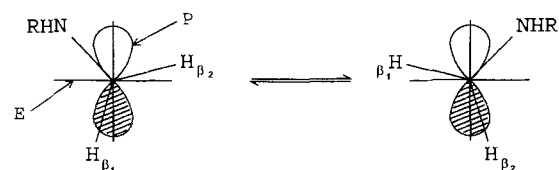


Abb. 6. Schematische Darstellung des Mechanismus des Two-jump-Prozesses. R = Purinyl, E: Ebene der aromatischen Einheit des Phenoxyls, P: p-Orbitaldarstellung senkrecht zu E.

haltens wird in der Literatur^[9, 10] für analoge Systeme mit tertiärem Stickstoffatom auf Hinderung der Rotation um die $C_{\alpha}-C_{\text{Aroxy}}-$ -Bindung sowie eine Stickstoffinversion zurückgeführt, wobei die Größe der gefundenen Aktivierungsenergie hier die Inhibierung der Rotation als Erklärung favorisiert. Aroxyle, die mit einer sekundären Aminogruppe am Methylenkohlenstoffatom substituiert sind, zeigen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich Äquivalenz der β -Protonen, so daß erst der Schlüssel im Schloß eine hinreichend große Aktivierungsenergie aufweist, die für die Beobachtung der Koaleszenz unter den vorliegenden Bedingungen erforderlich ist.

Experimentelles

Der Rezeptor **A** ist bekannt [5]. **1** wurde durch Addition von Adenin an 3,5-Di-*tert*-butylchinonmethid dargestellt [11]. **2** und **3** wurden durch Kondensation von 4-Brommethyl-2,6-di-*tert*-butylphenol mit Adenin bzw. 2-Aminobenzimidazol erhalten [10]. Alle Verbindungen wurden mit den üblichen Methoden charakterisiert.

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte in CDCl_3 mit einem Bruker-AC-250-Spektrometer (250 MHz).

Die Radikale **1***, **2***, **3*** wurden in CH_2Cl_2 durch Oxidation der entsprechenden Phenole mit PbO_2 generiert, wobei **A** vor oder nach der Radikalerzeugung zugesetzt werden kann. Zur Entfernung des Sauerstoffs wurden die Proben mit Argon gespült. Die Spektren wurden mit einem Bruker-ESP-300 E-Spektrometer, ergänzt durch eine Bruker-ER-810-ENDOR-Einheit, aufgezeichnet. Typische Instrumentenparameter für ENDOR-Untersuchungen waren: MW-Leistung 30 mW; RF-Leistung 7 dB, 500 W; Modulation 70 kHz.

Eingegangen am 11. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 19. Februar 1996 [Z 8631]

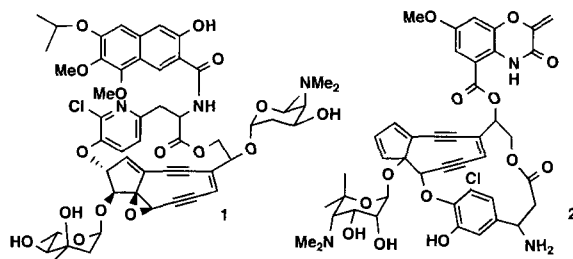
Stichworte: ENDOR-Spektroskopie • Moleküldynamik • Molekulare Erkennung

- [1] Aktuelle und umfassende Darstellung des Themas: J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, 102, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 245.
- [3] J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2426.
- [4] J. Rebek, Jr., D. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5637.
- [5] J. Rebek, Jr., L. Marshall, R. Wolak, K. Parris, M. Killoran, B. Askew, D. Nemeth, N. Islam, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7476.
- [6] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6442.
- [7] A. V. Hill, *J. Physiol.* **1910**, 40, iv.
- [8] A. Cornish-Bowden, D. E. Koshland, Jr., *J. Mol. Biol.* **1975**, 95, 201.
- [9] V. Fischer, W. Bühler, K. Scheffler, *Z. Naturforsch. A* **1983**, 38, 570.
- [10] V. Fischer, Dissertation, Universität Tübingen, 1981.
- [11] U. Höfler, Dissertation, Universität Tübingen, 1994.

DNA-Spaltung durch ein neungliedriges maskiertes Endiin, ein Kedaricidin- und C-1027-Chromophor-Analogon**

Takashi Takahashi*, Hiroshi Tanaka, Haruo Yamada, Takuyuki Matsumoto und Yukio Sugiura

Kedaricidin (KD)^[1] und C-1027^[2] gehören zu einer neuen Gruppe von Chromoproteinen mit Antitumor- und antibiotischer Wirkung. Sie bestehen aus einem 1:1-Komplex aus einer Proteinkomponente (Apoprotein) und einem cytotoxischen Chromophor, das keinen Proteincharakter hat. Das zentrale Strukturelement der Chromophore, KD-Chr 1 und C-1027-Chr 2, ist ein neungliedriger Endiin-Ring. Die biologische Aktivität



dieser Verbindungen beruht auf der ausgeprägten Fähigkeit, DNA-Strangbrüche auszulösen. Als Mechanismus der DNA-Spaltung wird die Bildung von Diradikal-Molekülspezies aus dem stark gespannten neungliedrigen Endiin vorgeschlagen, die Wasserstoffatome aus der Desoxyribose abstrahieren können^[1d, 2d]. Im Unterschied zu anderen Endiinen spaltet C-1027 auch in Abwesenheit von Thiolen oder Reduktionsmitteln DNA mit hoher Aktivität; dies ist ein wichtiger Hinweis für die Verwendung der Verbindung als potentes Tumor-Chemotherapeuticum^[3].

[*] Prof. Dr. T. Takahashi, H. Tanaka, Dr. H. Yamada

Tokyo Institute of Technology, Meguro

Tokyo 152 (Japan)

Telefax: Int. + 3/5734-2884

T. Matsumoto, Prof. Dr. Y. Sugiura

Institute for Chemical Research, Kyoto University Uji

Kyoto 611 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (06240104) unterstützt.