

- [10] V. Küllmer, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 782.
- [11] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 245.
- [12] W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 77.
- [13] W.-F. Liaw, D.-S. Ou, Y.-S. Li, W.-Z. Lee, C.-Y. Chuang, Y.-P. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3747.
- [14] a) H. D. Lutz, M. Jung, G. Waschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 87; b) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 916; c) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4084.
- [15] D. Kwon, J. Real, D. Curtis, A. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1991**, *10*, 143.
- [16] **4**: triklin, Raumgruppe $P(-1)$ (Nr. 2), $a = 20.70(1)$, $b = 23.40(1)$, $c = 12.837(5)$ Å, $\alpha = 91.86(4)$, $\beta = 90.50(4)$, $\gamma = 69.84(4)^\circ$, $V = 5835(9)$ Å³, $Z = 2$. – **5**: triklin, Raumgruppe $P(-1)$ (Nr. 2), $a = 10.162(6)$, $b = 11.667(7)$, $c = 16.665(9)$ Å, $\alpha = 107.15(5)$, $\beta = 92.75(5)$, $\gamma = 113.44(4)^\circ$, $V = 1701(4)$ Å³, $Z = 2$.
- [17] S. Huang, Dissertation, Michigan State University (USA), **1993**.
- [18] a) S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3134; b) *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1980.

Protonenabhängige Monomer-Oligomer-Umwandlung von Metallkomplexen

Naohide Matsumoto,* Yukiko Mizuguchi, Genjin Mago, Shingo Eguchi, Hitoshi Miyasaka, Toshio Nakashima und Jean-Pierre Tuchagues*

Metallgesteuerte Selbstorganisationsprozesse wie die Bildung von Catenanen und Helicaten durch spontane Organisation von Oligo-2,2'-bipyridinsträngen und Metallionen haben in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren.^[1] Als weitere Entwicklung dieses faszinierenden Gebietes der supramolekularen Chemie sind Metallkomplexe von allergrößtem Interesse, die sich – ausgelöst durch ein äußeres, z. B. durch Protonen, Elektronen oder Photonen vermitteltes Signal – reversibel von Monomeren in selbstorganisierte Oligomere umwandeln. Sie könnten zu neuen funktionellen Materialien führen, die eine Schalterfunktion haben, z. B. die Fähigkeit, Gastmoleküle oder -ionen je nach der nach den eingestellten äußeren Bedingungen zu binden oder freizugeben. Voraussetzung ist, daß der mehrzählige Ligand mit dem Metallion eine monomere Spezies bilden kann, die die folgenden Baustein-Eigenschaften aufweist:^[2]

a) potentielle Donoreigenschaften an einer geeigneten äußeren Seite des chelatisierten Liganden; b) potentielle Acceptorfähigkeit an einer freien oder substituierbaren Metall-Koordinationsstelle; c) die Umwandlung der Monomere in die oligomere Form und die Bildung der Monomere bei der Rückreaktion werden durch entsprechend kontrollierte äußere Signale ausge-

löst; d) im Fall der Bindung/Freigabe von Gastmolekülen oder -ionen muß das Oligomer einen oder mehrere Hohlräume aufweisen, die durch die sterischen Gegebenheiten des Ligandengerüsts und die durch das Metallion vorgegebene Koordinationsgeometrie definiert werden.

Derzeit wird untersucht, ob mit mehrzähligen, imidazolhaltigen Liganden Metallkomplexe synthetisiert werden können, die solche Monomer-Oligomer-Umwandlungen durch Selbstorganisation eingehen.^[3] Wir beschreiben hier die pH-abhängige Umwandlung des Cu^{II}-Komplexes von 2-(4-Imidazolyl)ethyl-imino-6-methylpyridin (HL) zwischen dem Monomer [Cu(HL)Cl₂] **1** mit protoniertem Liganden und dem selbstorganisierten cyclischen Hexamer [{Cu(L)}₆](ClO₄)₆ **3** mit deprotoniertem Liganden. Um den Einfluß des Metallions auf den Organisationsprozeß zu demonstrieren, werden außerdem der monomere Pd^{II}-Komplex [Pd(HL)Cl]Cl **2** und das selbstorganisierte cyclische Tetramer [{Pd(L)}₄](ClO₄)₄ **4** beschrieben.

Die monomeren Komplexe **1** (hellgrüne Kristalle) und 2·H₂O (gelbe Nadeln) wurden durch Umsetzung von CuCl₂·2H₂O bzw. PdCl₂·2H₂O mit HL (Molverhältnis Metall:Ligand 1:1) in Methanol erhalten. Bei Erhöhung des pH-Wertes von Lösungen von **1** in MeOH, MeOH/H₂O oder H₂O durch Zugabe von NaOH ändert sich die Farbe von Grün nach Blau. Die pH-Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren bei tropfenweiser Zugabe von wäßriger NaOH zu einer Lösung von **1** in Methanol bis zum äquimolaren Verhältnis von **1**:NaOH wurde untersucht: Das ursprüngliche Spektrum von **1** (d-d-Absorption bei 750 nm) ändert sich dabei zu dem des neuartigen Kations von **3** (d-d-Absorption bei 640 nm), wobei ein isosbestischer Punkt bei 690 nm auftritt. Bei Zugabe einer wäßrigen HCl-Lösung zur erhaltenen Lösung von **3** nimmt die Intensität der d-d-Bande bei 640 nm ab und die der d-d-Bande bei 750 nm zu, wobei die grüne Farbe wiederkehrt.^[4] Zwar gehen bei **2** mit dem Farbwechsel von Gelb nach Orange bei einer Erhöhung des pH-Wertes keine signifikanten Änderungen im Spektrum einher, doch zeigen die NMR-Spektren deutlich die Bildung des neuartigen Kations von **4**. Die Perchlorat-Salze **3** und **4** wurden quantitativ in Form dunkelblauer bzw. orangefarbener Kristalle synthetisiert.

Die Strukturen der Komplexe **1**–**4** im Kristall^[5] liefern ein aufschlußreiches Bild der protonenabhängigen Umwandlung zwischen dem jeweiligen Monomer und Hexamer (**1** ↔ **3**) bzw. dem Tetramer (**2** → **4**). Die ORTEP-Darstellungen der Komplexe **1** und **2** sowie der Komplexkationen von **3** und **4** sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Offensichtlich ist die treibende Kraft dieser Monomer-Oligomer-Umwandlungen die Deprotonierung/Protonierung der Imidazoleinheit des mehrzähligen Liganden, der je nach Protonenverfügbarkeit in der protonierten dreizähligen oder in der deprotonierten vierzähligen Form vorliegt (Schema 1). Das Metallion bestimmt dabei durch die vorgegebene Koordinationsgeometrie die Zahl der Kerne der oligomeren Spezies: Obwohl die Ligandenumgebung des Metallions in beiden Oligomeren fast quadratisch-planar ist, bildet sich in **3** wegen der Flexibilität des Cu^{II}-Atoms, sowohl die quadratisch-planare als auch die tetraedrische Koordinationsgeometrie sowie Zwischenformen annehmen zu können, eine cyclische, hexamere Anordnung von [CuL]⁺-Bausteinen, wohingegen das nicht so flexible Pd^{II}-Atom in **4** eine cyclische, tetramere Anordnung der [PdL]⁺-Einheiten erfordert.

Ein detaillierteres Bild der Strukturänderungen bei diesen Monomer-Oligomer-Umwandlungen ergibt sich durch die vergleichende Untersuchung der Metall-Koordinationsphären von **1**–**4**. Die trigonale Grundfläche des pentakoordinierten Cu^{II}-Atoms in **1** besteht aus zwei Cl[−]-Ionen und dem zentralen

[*] Prof. N. Matsumoto, Y. Mizuguchi, G. Mago, S. Eguchi, H. Miyasaka
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812 (Japan)
Telefax: Int. + 92/642-2607
E-mail: hideosc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Prof. J.-P. Tuchagues
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
UP8241 liée par conventions à l'Université Paul Sabatier
et à l'Institut National Polytechnique
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 561/553-003
E-mail: tuchague@lcc-toulouse.fr

Prof. T. Nakashima
Faculty of Education, Oita University (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research Nr. 04453048) gefördert.

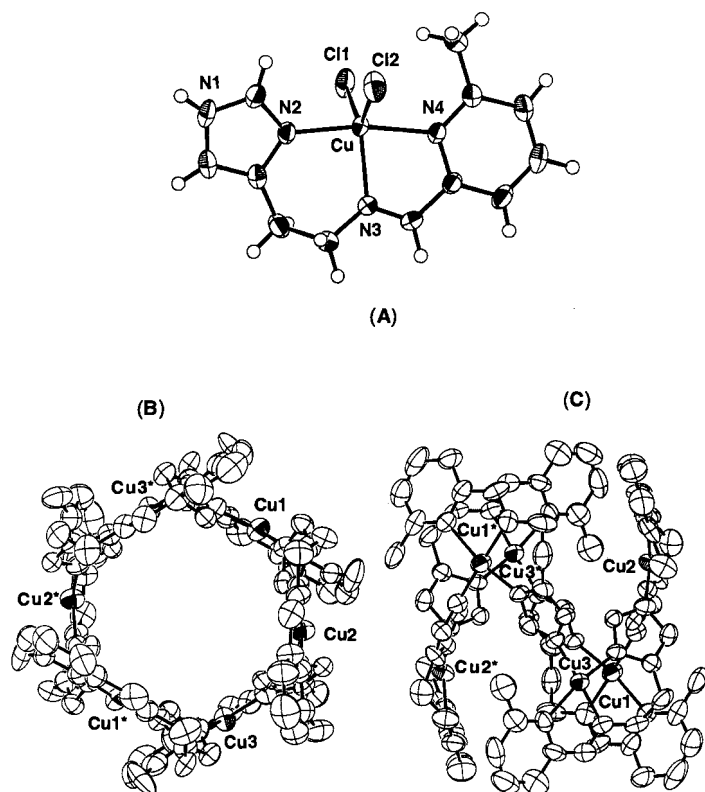


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Cu^{II} -Komplexes **1** (A) sowie des Komplexations im Hexamer **3** (Blick entlang sowie senkrecht zur pseudo- C_3 -Achse (B bzw. C)). Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Cu-Cu-Abstände [Å]: imidazolatverbrückte Kupferatome: Cu1-Cu2 5.894(4), Cu1-Cu3* 5.884(4), Cu2-Cu3 5.878(3); Abstände zwischen übernächsten Kupferatomen: Cu1-Cu2* 6.809(4), Cu1-Cu3 6.666(3), Cu2-Cu3* 6.650(4).

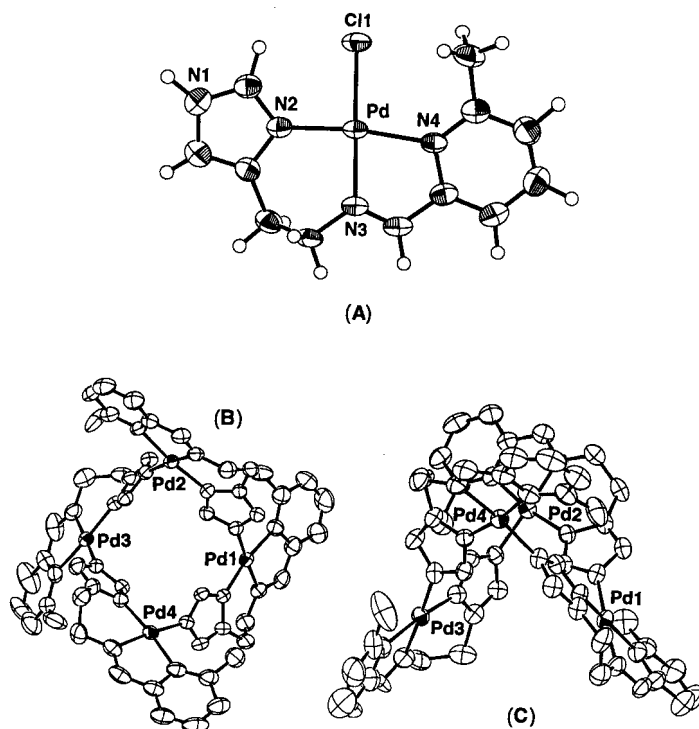
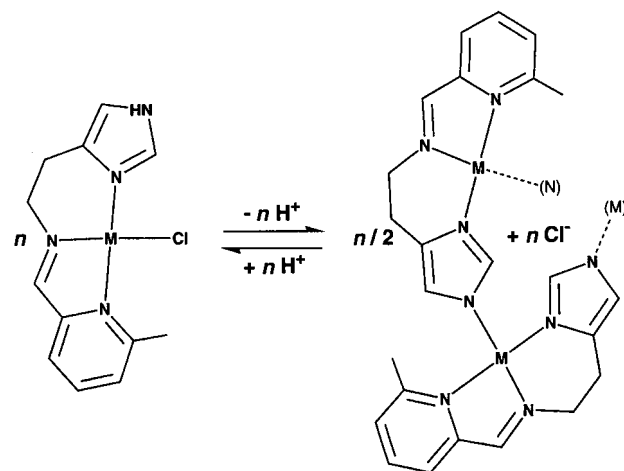


Abb. 2. Perspektivische Darstellung des Pd^{II} -Komplexes **2** (A) sowie des Komplexations im Tetramers **4** (B,C). Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Pd-Pd-Abstände [Å]: imidazolatverbrückte Palladiumatome: Pd1-Pd2 6.019(1), Pd2-Pd3 6.019(2), Pd3-Pd4 6.079(1), Pd1-Pd4 6.045(2); Abstände zwischen übernächsten Palladiumatomen: Pd1-Pd3 6.475(2), Pd2-Pd4 6.999(3).



Schema 1. Protonierung und Deprotonierung der Imidazoleinheit des mehrzähligen Liganden L.

Imin-Stickstoffatom des dreizähligen Liganden, dessen Imidazol- und Pyridin-Stickstoffdonoratome die apicalen Koordinationsstellen besetzen. Im Hexamer **3** ist jedes Cu^{II} -Atom im wesentlichen quadratisch-planar koordiniert, und zwar von den drei Imin-Stickstoffdonoratomen des nunmehr vierzähligen Liganden sowie vom Imidazolat-Stickstoffdonoratom eines benachbarten Liganden. Die Monomer-Hexamer-Umwandlung bringt aber keine Änderung des Cu^{II} -Valenzzustandes mit sich! Die fünfzählige Koordination des Cu^{II} -Zentrums in **1** bleibt hingegen nicht erhalten, wenn dieses gelöst wird: Elektronenspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß im festen Zustand ein $[\text{CuN}_3\text{Cl}_2]$ -Chromophor und in Lösung ein $[\text{CuN}_3\text{Cl}]$ -Chromophor vorliegt.^[4] Die Umordnung der Koordinationssphäre bei der Monomer \rightleftharpoons Hexamer-Umwandlung beschränkt sich also auf einen Cl^-/N^- -Ligandenaustausch. Gleiches gilt für die Monomer \rightarrow Tetramer-Umwandlung des Palladiumkomplexes: Das Pd^{II} -Atom ist sowohl in **2** als auch in **4** quadratisch-planar koordiniert, und die Umordnung in der Koordinationssphäre ist identisch zu der bei der Umwandlung von **1** zu **3**.

Die reversible Umwandlung zwischen **1** und **3** wurde durch potentiometrische pH-Titration bestätigt. Der nach der Bjerrum-Methode berechnete Protonendissoziationsgrad α bei 25 °C in Wasser nimmt bei der Titration des Monomers unter Bildung des Hexamers von 0 nach 1 zu und bei der Rücktitration von 1 nach 0 ab; die beiden durch Auftragung von α gegen den pH-Wert erhaltenen Kurven sind deckungsgleich. Die Dissoziationskonstante K_D ist durch Gleichung (a) gegeben, wobei $[\text{Cu}(\text{L}^-)]^{\text{ges}}$ durch Gleichung (b) definiert wird und der $\text{p}K_D$ -Wert durch Gleichung (c). Man erhält $\text{p}K_D = 8.59 \pm 0.01$ so-

$$K_D = [\text{Cu}(\text{L}^-)]^{\text{ges}}[\text{H}^+]/[\text{Cu}(\text{HL})] \quad (\text{a})$$

$$[\text{Cu}(\text{L}^-)]^{\text{ges}} = [\text{Cu}(\text{L}^-)] + 6[\{\text{Cu}(\text{L}^-)\}_6] \quad (\text{b})$$

$$\text{p}K_D = \lg\{[\text{Cu}(\text{HL})]/([\text{Cu}(\text{L}^-)]^{\text{ges}}[\text{H}^+])\} \quad (\text{c})$$

wohl für die Hin- als auch für die Rücktitration. Die potentiometrische pH-Titration des Pd^{II} -Monomers **2** verlief anders: Vor Beginn der Titration des Monomers sind dem Anfangspotential zufolge bereits etwa 17% der Imidazolprotonen dissoziiert. Im Verlaufe der weiteren Titration steigt der Dissoziationsgrad der Imidazolprotonen auf $\alpha = 1$. Bei der Rücktitration assoziierten 80% der Protonen nicht an die Stickstoffatome der Imidazoleinheit, ein Hinweis darauf, daß das Pd^{II} -Tetramer **4** nicht so

leicht dissoziiert wie das Cu^{II}-Hexamer **3**. Aus der Titration von **2** ergab sich mit Gleichung (d) ein pK_D-Wert von 4.50 ± 0.01.

$$[\text{Pd}(\text{L}^-)]^{\text{res}} = [\text{Pd}(\text{L}^-)] + 4[\{\text{Pd}(\text{L}^-)\}_4] \quad (\text{d})$$

Die Reversibilität der Gesamt-Monomer-Oligomer-Umwandlung hängt von der Reversibilität der Reaktionen I und II ab. Reaktion I ist eine reversible, ligandenabhängige Reak-



tion, wobei die Art des Metallions nur den pH-Bereich der Protonendissoziation festlegt. Die Reversibilität der Reaktion II wird hingegen ausschließlich von den relativen Stabilitäten der Komplexe M(L⁻) und {M(L⁻)}_n bestimmt; diese Stabilitäten hängen von der Metallsorte sowie vom Assoziationszustand *n* der letztlich entstandenen oligomeren Spezies ab.

Das Komplexation von **3** ist röhrenförmig, es hat einen zylindrischen Hohlraum (Radius ca. 4 Å), der parallel zur pseudo-C₃-Achse orientiert ist. Eine Einschnürung in der Mitte des Moleküls teilt den Hohlraum in zwei Hälften. Jeweils drei Kupferatome, die am Aufbau eines dieser Halbzylinder beteiligt sind, definieren eine der Flächen eines gestauchten Kupfer-Oktaeders, die somit ausschließlich aus den übernächsten Kupferatomen aufgebaut sind. Die drei freien Koordinationsstellen in jeder dieser Gruppen aus drei Kupferatomen definieren ein ungefähr gleichseitiges Dreieck, so daß möglicherweise ein Molekül oder Anion mit drei trigonal angeordneten (Donor-) Atomen in jede der beiden Hälften als Gastmolekül eingebaut werden kann. Gegenwärtig untersuchen wir die potentielle Verwendung dieses reversibel selbstorganisierten cyclischen Hexamers in der Wirt-Gast-Chemie, den Einfluß von Ligandenmodifikationen auf die Größe der Cavität und das Verhältnis zwischen der Art des Metallatoms und der Zahl der Kerne im Oligomer.

Experimentelles

1: 6-Methyl-2-pyridincarboxyaldehyd (242 mg, 2 mmol) in Methanol (20 mL) wurde mit einer neutralisierten (1 M NaOH, 4 mL) Lösung von Histamin-Dihydrochlorid (368 mg, 2 mmol) in Methanol (20 mL) umgesetzt. CuCl₂·2H₂O (340 mg, 2 mmol) in Methanol (20 mL) wurde dann zugegeben und der pH-Wert auf 7–8 eingestellt. Die resultierende grüne Lösung wurde filtriert und mehrere Tage stehen gelassen. Die ausgefallenen grünen Kristalle wurden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

2: H₂O: gelbe Nadeln. Synthesemethode wie bei **1**, allerdings wurde der pH-Wert auf 3–4 eingestellt.

3: 4CH₃CN·2H₂O: Eine 1 M NaOH-Lösung (2 mL) und NaClO₄ (244 mg, 2 mmol) in Methanol (10 mL) wurden zu einer Lösung von **1** (2 mmol) in Wasser/Methanol gegeben. Nach mehrtägigem Stehen entstanden dunkelblaue Kristalle, die abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden. Umkristallisieren aus CH₃CN/H₂O gab nach 14 h Stehen prismenförmige, blaue Kristalle (90% Ausbeute).

4: EtOH: orangefarbene Kristalle (75% Ausbeute). Synthesemethode wie bei 3·4CH₃CN·2H₂O.

Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

Potentiometrische pH-Titrationen wurden in einem thermostatisierten Bad bei 25 °C in einer 99.9995proz. N₂-Atmosphäre durchgeführt. Das verwendete Wasser war extrarein (spezifischer elektrischer Widerstand ρ > 18.0 MΩ), die GS-5015c-Elektrode und das verwendete Potentiometer stammen von TOA Co. Ltd. Tokio (Japan). Zunächst wurde das Standardelektrodenpotential E₀ graphisch nach der Grans-Methode bestimmt [6]. Etwa 50 mL einer Lösung (Ionenstärke 0.15), die je 0.2 mmol des Metallkomplexes und Natriumchlorid enthielt, wurde mit einer Lösung titriert, die 0.01 M an NaOH und 0.05 M an NaCl war. Gleich nach der Titration des Monomers zum Oligomer wurde die erhaltene Lösung mit einer Lösung, die 0.01 M HCl und 0.05 M NaCl enthielt, titriert. Die Elektrodenpotentiale [mV] wurde in Protonenkonzentrationen umgerechnet (–lg[H⁺] = (E₀ – E/59.15)), und der Dissoziationsgrad α wurde jeweils für die Hin- und die Rückreaktion nach der von Bjerrum beschriebenen Methode berechnet [7].

Eingegangen am 30. Oktober 1996,
veränderte Fassung am 2. Mai 1997 [Z9704]

Stichworte: Kupfer · Oligomere · Palladium · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] Beispiele: J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1465.
- [2] N. Matsumoto, T. Nozaki, H. Ushio, K. Motoda, M. Ohba, G. Mago, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2157; T. Nozaki, H. Ushio, G. Mago, N. Matsumoto, H. Okawa, Y. Yamakawa, T. Anno, T. Nakashima, *ibid.* **1994**, 2339.
- [3] C. T. Brewer, G. Brewer, L. Mat, J. Sitar, R. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 151; Y. Nakano, W. Mori, N. Okuda, A. Nakahara, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 1; N. Matsumoto, M. Ohba, M. Mitsumi, K. Inoue, Y. Hashimoto, H. Okawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 299, zit. Lit.
- [4] UV/Vis (Reflexionsspektrum): λ_{max} = 841 (1), 627 nm (3); UV/Vis (MeOH): λ_{max} (ε) = 750 (190) (1), 640 nm (110 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) (3). Die Absorptionsbanden bei 750 (1) und 640 nm (3) können den d-d-Übergängen der [CuN₃Cl]- bzw. der [CuN₄]-Chromophore zugeordnet werden. Die molare elektrische Leitfähigkeit von **1** in Methanol entspricht der eines 1:1-Elektrolyten, ein Hinweis darauf, daß die in Methanol vorliegende Spezies [Cu(HL)Cl]⁺ ist.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **1**: [Cu(HL)Cl]₂, M_r = 348.72, grüner Kristall (0.3 × 0.3 × 0.25 mm), triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 8.052(2), b = 12.777(2), c = 7.615(2) Å, α = 102.74(1), β = 112.52(2), γ = 89.89(2)°, V = 703.0(3) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.648 g cm⁻³, μ(MoKα) = 19.23 cm⁻¹, 2253 beobachtete Reflexe, 229 Parameter, R = 0.024, und R_w = 0.022. Kristallstrukturanalyse von **2**: H₂O: [Pd(HL)Cl]Cl·H₂O, M_r = 409.59, gelber Kristall (0.2 × 0.2 × 0.2 mm), triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 8.526(3), b = 12.291(6), c = 7.838(3) Å, α = 102.91(3), β = 98.58(3), γ = 69.94(3)°, V = 794.7(6) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.814 g cm⁻³, μ(MoKα) = 15.94 cm⁻¹, 2181 beobachtete Reflexe, 246 Parameter, R = 0.028, R_w = 0.023. Kristallstrukturanalyse von **3**: 4CH₃CN·2H₂O: [Cu(L)]₆(ClO₄)₆·4CH₃CN·2H₂O, M_r = 2383.85, blauer Kristall (0.2 × 0.2 × 0.3 mm), monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 16.608(8), b = 16.371(7), c = 23.566(7) Å, β = 107.41(3)°, V = 6113(4) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.335 g cm⁻³, μ(MoKα) = 12.27 cm⁻¹, 5667 beobachtete Reflexe, 677 Parameter, R = 0.093, R_w = 0.090. Kristallstrukturanalyse von **4**: EtOH: [{Pd(L)}₄](ClO₄)₄·EtOH, M_r = 1740.53, orangefarbener Kristall (0.2 × 0.2 × 0.25 mm), triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 15.134(3), b = 15.671(4), c = 14.710(5) Å, α = 116.99(2), β = 98.80(2), γ = 88.22(2)°, V = 3069(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.880 g cm⁻³, μ(MoKα) = 14.12 cm⁻¹, 9022 beobachtete Reflexe, 829 Parameter, R = 0.046, R_w = 0.060. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100007“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] G. Gran, *Analyst* **1952**, *77*, 661.
- [7] M. T. Beck, I. Nagypal, *Chemistry of Complex Equilibria*, Wiley, New York, **1990**, S. 44.

Alanyl-PNA: Hinweise auf lineare Bandstrukturen durch Guanin-Cytosin-Basenpaarung**

Ulf Diederichsen*

Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Nucleobasen Guanin und Cytosin sowie Adenin und Thymin ist neben der Basenstapelung und hydrophoben Wechselwirkungen verantwortlich für die Stabilität eines DNA-Doppelstranges.^[1]

[*] Dr. U. Diederichsen
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/2891-3210
E-mail: ud@linda.org.chemie.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Di 542-2-1), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung gefördert. Ich danke Professor H. Kessler, Garching, für seine Unterstützung.