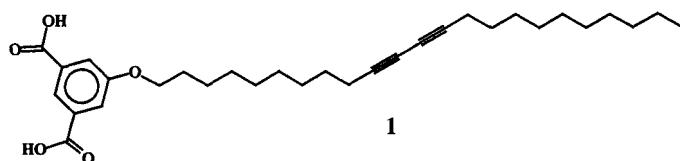


- [7] M. Broring, J. Jendrny, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2709–2711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2515–2517.
- [8] a) H. Furuta, M. J. Cyr, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6677–6678; b) H. Furuta, K. Furuta, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 4706–4707; c) H. Furuta, D. Magda, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 978–985.
- [9] a) L. Latos-Grazynski, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428–4429; b) A. Ulman, J. Manassen, *ibid.* **1975**, *97*, 6540–6544; c) P. Chmielewski, M. Grazeszcuk, L. Latos-Grazynski, T. Lisowski, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3546–3552; d) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7055–7059.
- [10] a) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekhar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, *82*, 105–188; b) R. P. Pandian, T. K. Chandrashekhar, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3317–3324; c) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 119–125; d) M. Ravikanth, A. Mishra, T. K. Chandrashekhar, S. Sathaiah, H. D. Bist, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 392–394; e) R. P. Pandian, T. K. Chandrashekhar, H. van Willigen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202*, 127–132.
- [11] Zwei Arten Gerüst-modifizierter expandierter Porphyrine, über die bisher berichtet wurde, sind die Ozaphyrine und Bronzaphyrin; siehe: a) D. C. Miller, M. R. Johnson, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1485–1490; b) D. C. Miller, M. R. Johnson, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2877–2879; c) M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *ibid.* **1992**, *57*, 4414–4417; d) H. Zhongying, C. Scordilis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879–1882.
- [12] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margeretaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
- [13] M. Gouterman in *The Porphyrins, Vol. III* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1–165.
- [14] M. Shionoya, H. Furuta, V. Lynch, A. Harriman, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5714–5722.
- [15] C. Nash, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 950–953.
- [16] Die Transportversuche wurden unter Verwendung eines Glas-U-Rohrs mit drei Kammern (H_2O dest. bei pH 3 + 2 mL 30 mM AMP-Lösung (Natriumsalz, Sigma), **8a** in CH_2Cl_2 ($3 \times 10^{-4}\text{M}$), H_2O dest. bei pH 10 + 2 mL Wasser) durchgeführt.

Wegner 1969 beschrieben.^[2] Über die Polymerisation dünner Filme wie Langmuir-Blodgett-^[3] und chemisorbierter selbstassemblierter Monoschichten auf Gold^[4] ist schon berichtet worden. Einige Untersuchungen beschäftigten sich auch mit physisorbierten selbstassemblierten Monoschichten auf Graphit. Ozaki et al. haben die Polymerisation in aufgedampften Monoschichten von Diacetylenmolekülen mit der Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie nachgewiesen.^[5] Rabe et al. haben physisorbierte Monoschichten einer Diacetylenverbindung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) beobachtet.^[6] Auf die ersten STM-Studien an physisorbierten Monoschichten von Alkanen und langkettigen Alkoholen^[7] folgten viele über selbstorganisierte monomolekulare Adsorbatenschichten für ein breites Spektrum von Verbindungen.^[8] Kürzlich wurde über physisorbierte Monoschichten von organischen Molekülen mit photoaktiven Gruppen an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit berichtet,^[9] und die lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung konnte mit submolekularer Auflösung abgebildet werden.^[10,11] Hier berichten wir über die Photopolymerisation einer Diacetylenmoleküle enthaltenden physisorbierten Monoschicht, die sich aus einer Lösung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit abschied. Die Monoschichtstrukturen sind vor und nach der Polymerisation rastertunnelmikroskopisch mit submolekularer Auflösung abgebildet worden. Die Visualisierung der Transformation vom Diacetylen zum Polydiacetylen in zwei Dimensionen könnte zu einem besseren Verständnis einer solchen Polymerisation führen.



Rastertunnelmikroskopische Beobachtung der Monoschicht eines Diacetylenderivats auf Graphit vor und nach der Polymerisation mit submolekularer Auflösung**

Petrus C. M. Grim, Steven De Feyter, André Gesquière, Peter Vanoppen, Markus Rücker, Suresh Valiyaveettill, Georg Moessner, Klaus Müllen, Frans C. De Schryver*

Polydiacetylene (PDAs) sind wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften wichtige Materialien. Diacetylene können grundsätzlich im festen, flüssigkristallinen und geschmolzenen Zustand polymerisieren.^[1] Die topochemische 1,4-Polymerisation im Festkörper wurde zuerst von

[*] Prof. Dr. F. C. De Schryver, Dr. P. C. M. Grim, S. De Feyter, A. Gesquière, P. Vanoppen, Dr. M. Rücker
Universität Leuven
Abteilung Chemie, Labor für Molekulare Dynamik und Spektroskopie
Celestijnenlaan 200-F, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. +16/327989
E-mail: Frans.DeSchryver@chem.kuleuven.ac.be

Prof. Dr. K. Müllen, Dr. S. Valiyaveettill, G. Moessner
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, D-55021 Mainz

[**] Die Autoren danken FKFO und DWTC für finanzielle Unterstützung durch IUAP-IV-11. S. De Feyter ist ein Doktorand des FWO und P. Vanoppen dankt dem IWT für ein Doktorandenstipendium.

Wird ein Tropfen einer Lösung des Isophthalsäurederivats **1** in 1-Undecanol auf eine Graphitoberfläche gebracht, bildet sich spontan eine physisorbierte Monoschicht an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit. Abbildung 1 zeigt links ein STM-Bild einer solchen Monoschicht. Ein sehr deutlicher Bildkontrast entsteht dadurch, daß ein erhöhter Tunnelstrom über spezifischen Bereichen der Monoschicht

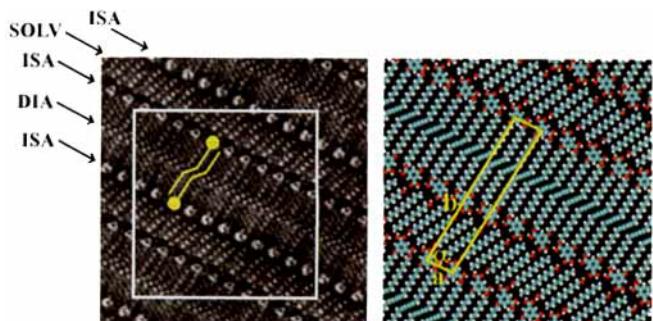


Abb. 1. Links: STM-Bild einer physisorbierten Monoschicht von **1** aus einer Lösung in 1-Undecanol; Bildgröße $12.7 \times 12.7 \text{ nm}^2$. Weiß entspricht dem größten und schwarz dem kleinsten gemessenen Tunnelstrom im Bild. Tunnelspannung und mittlerer Tunnelstrom waren -1.2 V bzw. 1.0nA . Die Isophthalsäure-Kopfgruppen sind mit ISA, die Diacetylengruppen mit DIA und Solvensmoleküle mit SOLV gekennzeichnet. Rechts: Modell des im STM-Bild eingezogenen Bereichs; die Elementarzelle ist hervorgehoben.

(beispielsweise den aromatischen Anteilen) auftritt und die Monoschicht stabil ist. Die Monoschichtstruktur besteht aus Lamellen von **1**, die sich mit Lamellen aus Lösungsmittelmolekülen abwechseln. Über eine solche Lösungsmittelleinbettung (oder Lösungsmittelcoabscheidung) bei Isophthalsäurederivaten ist kürzlich berichtet worden.^[11] Die Carboxygruppen der Isophthalsäure(ISA)-Kopfgruppe können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen von **1** oder zwischen Molekülen von **1** und Lösungsmittelmolekülen bilden. Dies ist auch der Grund für die Einbettung der Lösungsmittelmoleküle in die Monoschicht. Eine der Lösungsmittellamellen ist in Abbildung 1 links mit SOLV gekennzeichnet. Die Undecanolmoleküle in den Lösungsmittellamellen haben einen Winkel von 68° relativ zur Richtung der Lamellen. Die Lamellen der Moleküle von **1** sind durch die Position der ISA-Kopfgruppen und der Diacetylen(DIA)-Anteile der Moleküle charakterisiert. Die in den STM-Bildern deutlich sichtbaren Diacetylenanteile erscheinen als zwei helle Stellen in der Mitte der Lamellen von **1**. Es ist möglich, jedes Molekül innerhalb der Monoschicht aufzulösen. Zwei Moleküle **1** sind zur Verdeutlichung in das STM-Bild schematisch eingezeichnet worden (Abb. 1 links). Benachbarte Moleküle von **1** haben ihre Kopfgruppen in entgegengesetzte Richtung gerichtet, wodurch sie eine dicht gepackte Lamelle bilden. Der Abstand von einer ISA-Kopfgruppe zur nächsten ist $9.44 \pm 0.09 \text{ \AA}$. Ein Vergleich mit einem HOPG-Referenzbild (nicht gezeigt), das unmittelbar nach dem STM-Bild der physisorbierten Monoschicht aufgenommen wurde, ergab, daß die Alkylketten von **1** in Richtung einer der Hauptachsen des Graphits liegen. Basierend auf diesen STM-Beobachtungen, kann ein molekulares Modell für die physisorbierte Monoschicht konstruiert werden: Abbildung 1 zeigt rechts das Modell des eingerahmten Bereichs im linken Bild zusammen mit einer Elementarzelle der beobachteten Struktur. Die Parameter der Elementarzelle ergeben sich zu $a = 9.44 \pm 0.09 \text{ \AA}$, $b = 55.3 \pm 1.3 \text{ \AA}$ und $\alpha = 82 \pm 4^\circ$. Das Modell deutet auf eine sterische Behinderung in den Lamellen von **1** zwischen der Methyl-Endgruppe eines Moleküls und einer Carboxygruppe eines benachbarten Moleküls hin. Dies könnte in der Adsorbatschicht durch eine kleine Verkipfung aus der Ebene einer dieser Gruppen gelöst werden, was aber in dem STM-Bild nicht aufgelöst werden kann.

Nach der Bestrahlung der auf dem Graphit befindlichen Lösung wurde die Graphitoberfläche erneut untersucht, wobei die gleichen Abbildungsparameter wie vor der Bestrahlung verwendet wurden. Erneut wurden Monoschichtstrukturen beobachtet (Abb. 2); ein solches STM-Bild wird in Abbildung 2A gezeigt, wo die ISA-Kopfgruppen und die Lösungsmittelmoleküle leicht erkannt werden können. Der Bildkontrast in der Mitte der Lamellen von **1** kann durch eine Folge heller Punkte beschrieben werden (Abb. 1 links), und die Richtung jeder Diacetyleneinheit war leicht zu erkennen. Der spezifische STM-Bildkontrast in Abbildung 2A lässt eher auf ein Polydiacetylen schließen, das durch die wiederholte Abfolge Doppel-, Einfach-, Dreifach- und Einfachbindung charakterisiert ist. Dies gibt schon einen Hinweis darauf, daß die Moleküle in der Monoschicht entlang der Lamellenrichtung polymerisiert sein könnten. Der Abstand zwischen den ISA-Kopfgruppen beträgt nach der Bestrahlung $9.81 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (vorher: $9.44 \pm 0.09 \text{ \AA}$). Ein Modell für eine polymerisierte Monoschicht zeigt Abbildung 2B. Der experimentelle Wert von 9.81 \AA für den Abstand der ISA-Kopfgruppen ist in sehr gutem Einklang mit dem Wert von 9.82 \AA , der durch ein für die Polymerkette optimiertes Modell erhalten wird. Folglich ist die Länge der Wiederholungseinheit im Polymerrückgrat

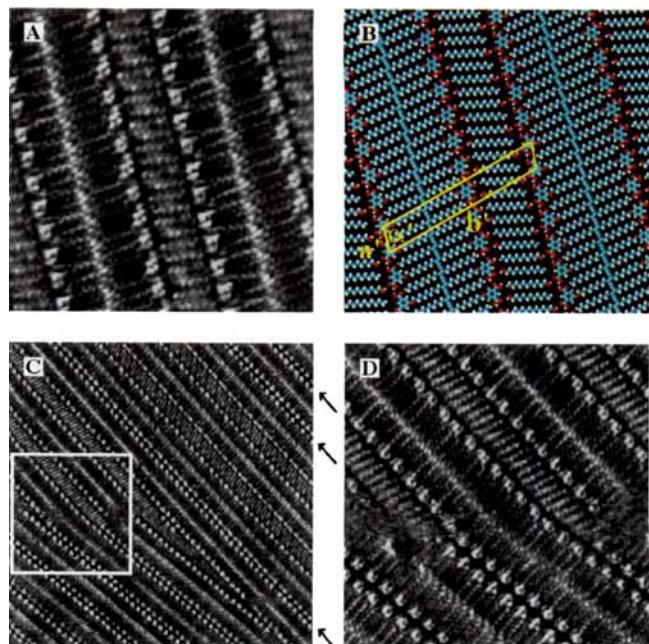


Abb. 2. A) STM-Bild einer bestrahlten Monoschicht. Weiß entspricht dem größten und schwarz dem kleinsten gemessenen Tunnelstrom im Bild. Bildgröße $10.8 \times 10.8 \text{ nm}^2$. Tunnelspannung und mittlerer Tunnelstrom waren -1.2 V bzw. 1.0 nA . B) Modell des im STM-Bild gezeigten Bereichs; die Elementarzelle ist hervorgehoben. C) STM-Bild einer Domänengrenze, die einen unpolymerisierten (Domäne in der unteren linken Ecke) und einen polymerisierten (restliches Bild) Bereich trennt. Pfeile kennzeichnen die Abwesenheit der Coabscheidung des Lösungsmittels innerhalb der polymerisierten Domäne. Bildgröße $38.5 \times 38.5 \text{ nm}^2$. Tunnelspannung und mittlerer Tunnelstrom waren -0.6 V bzw. 1.0 nA . D) Vergrößerung des im Bild C gekennzeichneten Bereichs; Bildgröße $15.3 \times 15.3 \text{ nm}^2$. Tunnelspannung und mittlerer Tunnelstrom waren -0.6 V bzw. 1.0 nA .

4.91 \AA (die Hälfte des Kopfgruppenabstands), was in hervorragender Übereinstimmung mit Kristallstrukturdaten polymerisierter Diacetylene ist.^[12] Daher kann geschlossen werden, daß die Monoschicht tatsächlich polymerisiert ist. Die Parameter der im Modell für die polymerisierte Monoschicht definierten Elementarzelle sind experimentell zu $a' = 9.81 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b' = 54.8 \pm 1.3 \text{ \AA}$ und $\alpha' = 82 \pm 4^\circ$ bestimmt worden. Diese Parameter sind in guter Übereinstimmung mit den aus dem Modell erhaltenen Werten.

Da die Polymerisation topochemisch ist,^[2] muß sie an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Graphit unter ganz bestimmten Bedingungen stattfinden. Röntgenstrukturanalysen vieler kristallisierter Diacetylenen ergaben,^[12] daß die topochemische Polymerisation auftreten kann, wenn der Stapelabstand d der Monomere nahe bei 5 \AA und der Winkel φ zwischen den Diacetylenstäbchen und der Stapelachse etwa bei 45° liegt. Diese Werte betragen für unser System 4.72 \AA bzw. 50° !

Das Abtasten größerer Bereiche offenbart das Vorhandensein von Domänen. Eine Domänengrenze ist in Abbildung 2c zu sehen; die beiden Domänen haben eine geringfügig unterschiedliche Ausrichtung. Die Domäne in der unteren linken Ecke des Bildes zeigt eine unpolymerisierte Monoschicht mit einem ISA-Kopfgruppenabstand zu 9.42 \AA (mittlerer Wert aus drei Reihen von ISA-Kopfgruppen). Diese Domäne enthält auch keine Stapel von Lösungsmittelmolekülen. Die andere Domäne, die im Uhrzeigersinn um 6° gegenüber der ersten Domäne gedreht ist, besteht aus einer polymerisierten Monoschicht. Der Abstand der ISA-Kopfgruppen beträgt ca. 9.81 \AA . Polymerisierte Lamellen ohne die

Einbettung von Lösungsmittelmolekülen sind in dem STM-Bild in Abbildung 2C durch Pfeile gekennzeichnet. Abbildung 2D zeigt den in Abbildung 2C markierten Bereich vergrößert. Die obere, polymerisierte Monoschicht, die von der unteren durch eine Domänengrenze getrennt ist, zeigt einen hellen Kontrast aufgrund der Polydiacetylenketten (wie in Abb. 2A), während in der unteren, unpolymerisierten Domäne die Diacetylengruppen der individuellen Moleküle von **1** unterschieden werden können. Der mittlere Tunnelstrom verändert sich an der Stelle der Diacetylengruppen von der polymerisierten zur unpolymerisierten Domäne nicht; er ist um den Faktor 1.5 größer als der mittlere Tunnelstrom an der Stelle der Alkylketten. Die Diacetylengruppen können grundsätzlich zwei Orientierungen bezüglich der Lamellenrichtung einnehmen: Diese beiden spezifischen Orientierungen sind Spiegelbilder hinsichtlich der Lamellenrichtung. In der Lamelle in der unteren linken Ecke des STM-Bildes in Abbildung 2D sind die Diacetylengruppen nahezu horizontal orientiert, in der nächsten Lamelle sind sie fast vertikal orientiert. In der Lamelle in der unteren rechten Ecke des Bildes sind sie wieder fast horizontal orientiert.

Experimentelles

Zur Beobachtung der physisorbierten Monoschichten wurde ein kommerzieller STM-Aufbau benutzt (Discoverer, Topometrix Inc., Santa Barbara, CA, USA) der unter Umgebungsbedingungen betrieben wird. Die STM-Spitzen wurden durch elektrochemisches Ätzen von Pt/Ir-Draht (80%/20%, Durchmesser 0.2 mm) gefertigt, wobei eine Ätzlösung von 6 n NaCN/2 n KOH in Wasser verwendet wurde. Die Proben wurden folgendermaßen präpariert: Zuerst wurde die Diacetylenverbindung **1** in 1-Undecanol (Aldrich, 99%) mit einer Konzentration von näherungsweise 1 mg mL⁻¹ aufgelöst. Dann wurde ein Tropfen dieser Lösung auf die Basalfläche eines hochorientierten pyrolytischen Graphits (HOPG, Güte ZYB, Advanced Ceramics Inc., Cleveland, OH, USA) gegeben. Die STM-Spitze wurde in diese Lösung eingetaucht und der Grenzfläche Flüssigkeit/Graphit genähert. Während der Abtastung der Probe mit der Spitze wurde die Variation des Tunnelstroms detektiert, wobei der mittlere Tunnelstrom ca. 1 nA betrug. Für ein Bild, bestehend aus 200 Linien und 200 Punkten pro Linie waren mindestens 7 s notwendig (die Grenzen sind durch die Leistungsfähigkeit des Discoverer-Instrumentes gegeben). Die Tunnelspannungen betrugen zwischen 0.5 und 1.5 V (Probe negativ). Ein Bild der Graphitoberfläche konnte bei kleinen Tunnelspannungen erhalten werden. Nach der Aufnahme jedes in diesem Beitrag vorgestellten Bildes wurde sofort ein Kalibrierungsbild der Graphitoberfläche an exakt der gleichen Stelle aufgenommen. Dies minimiert mögliche Fehler bei der Bildanalyse aufgrund von Drift-Scanner-Auslenkungseffekten, denn diese Effekte treten in gleichem Ausmaß sowohl im STM-Bild der Monoschicht als auch in dem HOPG-Referenzbild auf. Der Abstand zwischen ISA-Kopfgruppen wurde an mehreren Reihen durch die Mittelung über eine große Zahl von Wiederholungseinheiten pro Reihe bestimmt. Die angegebenen experimentellen Werte sind Mittelwerte aus der Auswertung vieler Bilder aus verschiedenen Experimenten mit verschiedenen Spitzen. Wenn ein HOPG-Referenzbild zur Kalibrierung erhalten worden war, konnte die Tunnelspannung wieder erhöht werden, um erneut die physisorbierten Monoschichten zu beobachten. Wir fanden keinen Hinweis darauf, daß die Monoschicht bei der Kalibrierungsmessung gestört wurde. Die STM-Daten wurden keiner Bildverarbeitung unterworfen. Die Bestrahlung wurde folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wurde die Spitze zurückgezogen und der STM-Kopf entfernt. Dann wurde die Graphitoberfläche samt Lösung mit einer CAMAG-Universallampe ($\lambda = 254$ nm) bestrahlt (Abstand zwischen Lampe und Oberfläche 5 cm). Die Bestrahlungsdauer betrug 20–30 min. Nach der Bestrahlung wurde der STM-Kopf wieder installiert und das Abbilden fortgesetzt.

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 24. Juli 1997 [Z 10323]

Stichwörter: Alkine · Diacetylene · Monoschichten · Polymerisation · Rastertunnelmikroskopie

[1] T. Ogawa, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 943–985.

[2] G. Wegner, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 824–832.

[3] a) A. Lio, A. Reichert, J. O. Nagy, M. Salmeron, D. H. Charych, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, *B14*, 1481–1485; b) S. Nezu, J. B. Lando, *J. Polym. Sci.* **1995**, *A33*, 2455–2461.

- [4] D. W. Batchelder, S. D. Evans, T. L. Freeman, L. Häussling, H. Ringsdorf, H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1050–1053.
- [5] H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5596–5597.
- [6] J. P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339–349.
- [7] a) G. C. McGonical, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28–30; b) J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424–427.
- [8] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1600–1615.
- [9] R. Heinz, A. Stabel, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Süling, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2154–2157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2080–2083.
- [10] P. C. M. Grim, P. Vanoppen, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveettil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, *15*, 1419–1424.
- [11] P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveettil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19636–19641.
- [12] V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *63*, 91–136.

Vergleich der bioaktiven Konformationen von Sialyl-Lewis^X und einem potenten Sialyl-Lewis^X-Mimetikum**

Wolfgang Jahnke,* Hartmuth C. Kolb,
Marcel J. J. Blommers, John L. Magnani und
Beat Ernst

Wechselwirkungen von Sialyl-Lewis^X-verknüpften Glycopeptiden und Glycolipiden mit einigen Lectinen vom C-Typ, den sogenannten Selectinen, sind für das „rolling“ von Leukozyten verantwortlich, den ersten Schritt beim Leukozytenstrom zu Wunden und Entzündungen.^[1] Dieser Schritt spielt bei einer Vielzahl von Krankheiten und pathologischen Situationen eine entscheidende Rolle, z. B. bei Entzündungen, Reperfusionschäden, rheumatoider Arthritis, Metastasenbildung und Angiogenese. Mit großem Aufwand wird derzeit versucht, kohlenhydratähnliche Wirkstoffe zu erforschen, die die Rolling-Phase der Immunantwort durch Blockierung der Selectinbindungsstelle stören.^[2] Für das Design von Sialyl-Lewis^X-Mimetika ist das Verständnis der Struktur-Wirkungs-Beziehung erforderlich sowie die Kenntnis der bioaktiven Konformation, also der Konformation des ans Selectin gebundenen Mimetikums. Die Transfer-NOE-NMR-Technik ist eine leistungsfähige Methode, um bioaktive Konformationen von Selectinantagonisten aufzuklären. Sie ist sehr gut geeignet, um Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Liganden mit den für Selectinantagonisten typischen Bindungsaaffinitäten im millimolaren bis mikromolaren Bereich zu studieren.^[3] So wurde kürzlich die bioaktive Konformation von Sialyl-Lewis^X **1** durch Transfer-NOE-NMR-Studien am Sialyl-Lewis^X/E-Selectin-Komplex bestimmt.^[4] Hier beschreiben wir erstmals die mit der gleichen Technik ermittelte bioaktive Konformation eines potentiellen Sialyl-Lewis^X-Mimetikums (**2**, Schema 1).^[5] In unseren Testsystemen bindet das

[*] Dr. W. Jahnke, Dr. H. C. Kolb, Dr. M. J. J. Blommers, Dr. B. Ernst
Novartis Pharma AG, CH-4002 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 69/73704
E-mail: wolfgang.jahnke@pharma.novartis.com
Dr. J. L. Magnani
GlycoTech Corp., Rockville, MD 20850 (USA)

[**] Wir danken Prof. T. Peters (Medizinische Universität zu Lübeck) für wertvolle Diskussionen und für die Koordinaten von gebundenem Sialyl-Lewis^X sowie Dr. T. Winkler (Novartis Crop Protection AG) für anregende Diskussionen und sachkundige Ratschläge.