

- [10] W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 191; W. Ahlers, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1079.
- [11] W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 128; D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics* **1982**, *1*, 204, 207.
- [12] a) G. Wilke, L. Stehling, unveröffentlichte Ergebnisse; b) G. Wilke in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3 (Hrsg.: M. Tsutsui), Plenum, New York, **1979**, S. 1; c) Arbeitsvorschrift: J. Wicher, Dissertation, Universität Bochum, **1983**; d) ^1H -NMR-Spektrum: R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 71.
- [13] E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 183; A. D. Horton, *Organometallics* **1992**, *11*, 3271.
- [14] In Amsterdam wurde auch das 1,1-Bis(cyclopentadienyl)zirconaindian [15] mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unter Bruch der $\text{Zr}-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindung geöffnet. Nach den NMR-Daten liegt hier vermutlich eine Produktgeometrie vor, bei der sowohl die Wechselwirkung des Zirconiumatoms mit der $\text{CH}_2[\text{B}]$ -Gruppierung ($\delta(^{13}\text{C}) = 14.6$) als auch die mit einem *ortho*-Fluorsubstituenten ($\delta(^{19}\text{F}) = -180.2$) in der Hauptebene des gewinkelten Metallocens konformativ begünstigt sind: M. Schreuder Goedheijt, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, **1996**.
- [15] G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3659.
- [16] S. Braun, H. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, **1996**, zit. Lit.

Ein cyclischer Octadecaeisen(III)-Komplex: ein molekulares Achtzehner-Rad**

Stephen P. Watton, Peter Fuhrmann, Laura E. Pence, Andrea Caneschi, Andrea Cornia, Gian Luca Abbati und Stephen J. Lippard*

Die Entwicklung von Strategien zur Synthese vielkerniger Metallcluster hat in neuerer Zeit auf unterschiedlichen Gebieten, darunter den Materialwissenschaften,^[1] der Bioanorganischen Chemie^[2] und der Festkörperphysik,^[3,4] zu beachtlichen Erfolgen geführt. Aus dem Aufbau großer Übergangsmetallcluster resultieren häufig neuartige chemische und physikalische Eigenschaften. So erhielt man mit nanometergroßen Polyeisen- und Polymangankomplexen mit High-spin-Grundzuständen eindimensionale magnetische Partikel, die Hystereseffekte rein molekularen Ursprungs aufweisen können.^[1,3] Diese Verbindungen sind auch deshalb von Interesse, weil die Eigenschaften immer größerer Verbände miteinander wechselwirkender Metallzentren sich allmählich denen der unendlich ausgedehnten Feststoffe annähern sollten.^[1a,c] Ferner sind große cyclische, viele Metallzentren enthaltende Cluster auch bei der Nachahmung von Eigenschaften linearer Koordinationspolymere nützlich.^[5]

Wir haben bereits einen cyclischen Decaeisen(III)-Komplex beschrieben – das „molekulare Eisenrad“ $[(\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl}))_{10}]$ – und seine Festkörpereigenschaften unter-

[*] Prof. Dr. S. J. Lippard, Prof. Dr. S. P. Watton, Dr. P. Fuhrmann, Prof. Dr. L. E. Pence

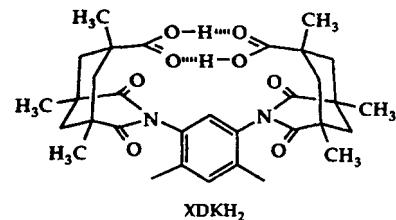
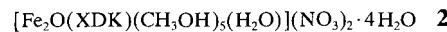
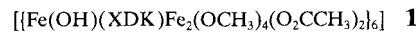
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. +617/258-8150
E-mail: lippard@lippard.mit.edu

Dr. A. Caneschi
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

Dr. A. Cornia, Dr. G. L. Abbati
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Modena

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem National Institute of General Medical Sciences (S. J. L.) sowie durch den italienischen CNR (A. C.) unterstützt. L. E. P. dankt den National Institutes of Health für ein Postdoc-Stipendium.

sucht.^[5] In neuerer Zeit sind auch andere ringförmige Cluster hergestellt worden, von denen der neueste, ein molekulares Schaufelrad, sieben Ferroceneinheiten enthält.^[6] Wir beschreiben hier die Synthese, die Festkörperstruktur sowie die magnetischen Eigenschaften von **1**, wobei XDK das Dianion eines Diimids ist, das aus zwei Molekülen der Kempschen Tricarbonsäure und *meta*-Xylylendiamin entsteht.^[7] Dieser Komplex, den wir als „molekulares Achtzehner-Rad“ bezeichnen, ist mit achtzehn Eisen(III)-Zentren im Ring der bisher größte cyclische Fe^{III} -Cluster.^[8]



Die Titelverbindung **1** wurde in leicht alkalischer Methanolösung des Dieisen(III)-Komplexes **2** in Gegenwart von Tetraalkylammoniumcarboxylatsalzen erhalten. Diesen Eisenkomplexe haben wir bereits zur Herstellung von Modellverbindungen von carboxylatverbrückten Dieisenkernen verwendet, die in vielen Nichthäm-Proteinen vorkommen.^[9] Die Zusammensetzung der kristallinen Verbindung, ein Doppelsalz der Formel **1** · 6 Et₄N(NO₃) · 15 CH₃OH · 6 Et₂O · 24 H₂O, wurde elementaranalytisch und durch die röntgenographische Strukturanalyse eines Einkristalls bestimmt. In Abbildung 1 ist die Struktur des molekularen Achtzehner-Rads senkrecht zur Ringebene gezeigt.

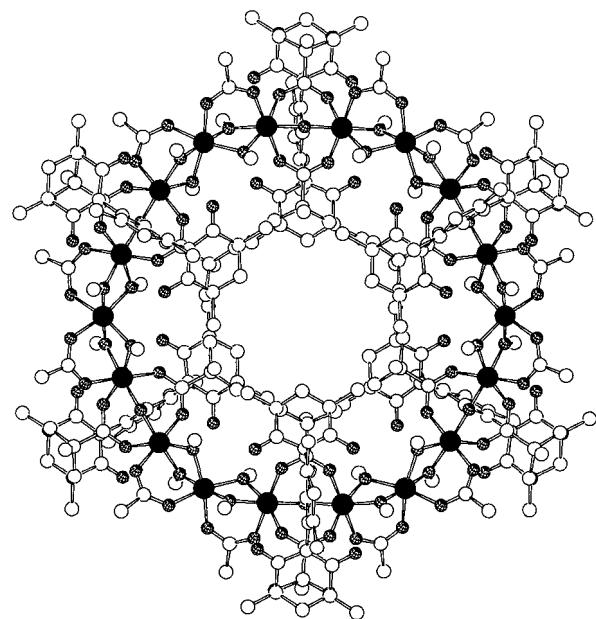


Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung von **1** senkrecht zur Ringebene. Eisenatome sind durch schwarze, Sauerstoffatome durch schattierte und Kohlenstoff- sowie Stickstoffatome durch weiße Kreise wiedergegeben. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Der Octadeca-eisencluster **1** weist eine idealisierte D_{3d} -Symmetrie auf. Die Wiederholungseinheit besteht aus einer (μ -Hydroxo)bis(μ -Carboxylato)-dieisen(III)-Einheit, die über ein Acetat- und zwei Methoxid-Ionen an ein drittes Eisenzentrum gebunden ist (Abb. 2). Ein Acetat- sowie zwei

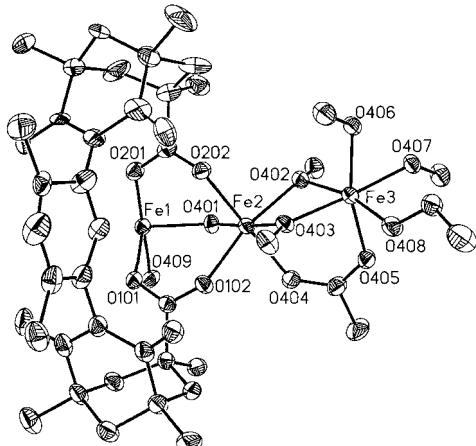


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **1** (Schwingerellepsoide sind für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; gezeigt ist auch das Numerierungsschema für Eisen- und Sauerstoffzentren.). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe1–O401 1.975(3), Fe1–O407 1.977(3), Fe1–O406' 1.985(3), Fe1–O201 2.011(4), Fe1–O101 2.031(3), Fe1–O409 2.054(4), Fe2–O403 1.968(3), Fe2–O401 1.971(3), Fe2–O402 1.989(3), Fe2–O202 2.025(3), Fe2–O102 2.037(3), Fe2–O404 2.060(3), Fe3–O403 1.965(3), Fe3–O407 1.967(3), Fe3–O406 1.999(3), Fe3–O402 2.005(3), Fe3–O405 2.050(3), Fe3–O408 2.064(4); Fe2–O401–Fe1 123.7(2), Fe2–O402–Fe3 99.18(14), Fe3–O403–Fe2 101.29(14), Fe1'–O406–Fe3 99.50(14), Fe3–O407–Fe1' 100.9(2). Andere Abstände [\AA]: Fe1–Fe2 3.479(1), Fe2–Fe3 3.041(1), Fe3–Fe1' 3.041(1).

weitere Methoxidliganden an diesem Eisenzentrum bilden die Brücke zur nächsten dreikernigen Wiederholungseinheit im Cluster. Das (μ -Acetato)bis(μ -alkoxo)-dieisen(III)-Zentrum kommt recht selten vor und ist hauptsächlich in Strukturen von Oligomeren wie dem „Eisenrad“^[5] und ähnlichen Verbindungen vorhanden.^[10] Diskrete (μ -Carboxylato)(μ -hydroxo)(μ -aqua)-dieisen(III)- oder (μ -Carboxylato)bis(μ -hydroxo)-dieisen(III)-Komplexe wäre sehr wertvoll, da der entsprechende Fe_2 -Kern im Hydroxylase-Enzym (im Ruhestand) der löslichen Methan-Monoxygenase vorkommt.^[11]

Jedes Eisenzentrum von **1** ist verzerrt oktaedisch umgeben. Die Annahme, daß es sich bei dem verbrückenden Sauerstoffzentrum O401 (Abb. 2) um ein Hydroxidion handelt, wird sowohl von den Fe-O-Bindungslängen von 1.971(2) und 1.975(1) \AA als auch von der Forderung nach Ladungsneutralität und dem magnetischen Verhalten von **1** gestützt. Abbildung 3 zeigt die Auftragung der magnetischen Suszeptibilität pro Eisenzentrum χ_{Fe} gegen die Temperatur T . Die Messung wurde an einer mikrokristallinen Probe bei einem Feld von 1 T zwischen 2.2 und 260 K durchgeführt. Die Suszeptibilität durchläuft bei ca. 60 K ein breites Maximum, was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den High-spin-Eisen(III)-Zentren hinweist ($S=5/2$). Bei antiferromagnetisch gekoppelten Ringen, die eine gerade Zahl von Metallzentren desselben Elements enthalten, erwartet man, daß die Lage des Suszeptibilitätsmaximums sowie der entsprechende Suszeptibilitätswert pro Metallzentrum eine lineare Beziehung zu den isotropen Kopplungskonstanten J zwischen den nächsten Nachbarn aufweist. Dem Vergleich der $\chi_{\text{Fe}}-T$ -Kurven von **1** mit denen ähnlicher

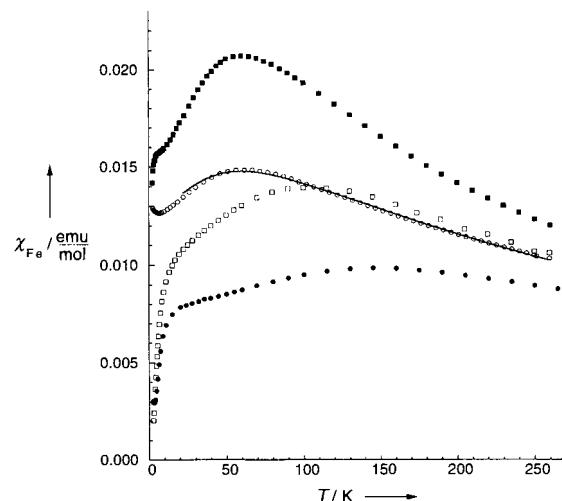


Abb. 3. Experimentell bestimmte, in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragene, magnetische Suszeptibilitäten pro Eisenzentrum von **1** (schwarze Kreise), $[\text{NaFe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})]^{+}$ (weiße Kreise, $J=20.4 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Li}-\text{Fe}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{dbm})]^{+}$ (weiße Quadrate, $J=14.3 \text{ cm}^{-1}$) sowie $[\text{Fe}_{10}(\text{OCH}_3)_{20}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{10}]$ (schwarze Quadrate, $J=9.6 \text{ cm}^{-1}$) bei einem Feld von 1 T (dbm = Dibenzylmethan). Die durchgezogene Linie ist die mit den im Text angegebenen Parametern berechnete Kurve für eine Probe von festem **1**.

Komplexe mit sechs- und zehngliedrigen Ringen^[5, 12] (Abb. 3) zufolge gibt es in **1** mehr als eine Art magnetischer Wechselwirkungen. Dies ist vermutlich auf die Anwesenheit von zwei verschiedenen Brückeneinheiten zurückzuführen. Um dies auf quantitative Weise untersuchen zu können, verwendeten wir ein vereinfachtes sechsseitiges Ringmodell zur Simulation der magnetischen Eigenschaften von **1**. Das Muster der Heisenberg-Wechselwirkungen nächster Nachbarn wurde durch den in Gleichung (1) aufgeführten Hamilton-Operator beschrieben, der zu abwechselnd vorliegenden chemisch verschiedenen Brückeneinheiten paßt (Abb. 1, 2).

$$\mathcal{H} = \sum_i J_i (S_i \times S_{i+1}) \quad (1)$$

mit $S_7 = S_1$ und J_i variiert als $\dots, J_A, J_A, J_B, J_A, J_A, J_B, \dots$

Die besten mit einem festen g -Wert von 2.00 erhaltenen Parameter J_A und J_B waren 19.9 bzw. 6.8 cm^{-1} . Der berechnete Verlauf der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 3, durchgezogene Linie) ist in recht guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Kopplungskonstanten liegen in dem für Bis(methoxid)- und Mono(hydroxid)bis(carboxylat)-Brückeneinheiten erwarteten Bereich,^[13, 14] was das Vorhandensein von zwei Oxobrücken ausschließt, das zu wesentlich stärkeren antiferromagnetischen Wechselwirkungen ($J=80-120 \text{ cm}^{-1}$) führen würde.^[14] Die Verbindung **1** erweitert wegen ihrer magnetischen Eigenschaften die Gruppe der antiferromagnetisch gekoppelten cyclischen Metallkomplexe auf bedeutende Weise.^[4] Ferromagnetisch gekoppelte cyclische Komplexe, die andere Metallzentren als Eisen(III)-Zentren enthalten, sind bekannt. An ihnen wird deutlich, wie die Zahl der d-Elektronen des Metallzentrums das magnetische Verhalten beeinflußt.^[15]

Der Selbstaufbau des achtzehnkernigen Eisen(III)-Komplexes ist ein weiterer Beleg für die Tendenz von Metallzentren, die über Alkoxid- oder Hydroxid-Liganden (einatomige Brücken) sowie über *syn,syn*- η^2 -Carboxylatbrücken verbunden sind, große cyclische Strukturen zu bilden. Die gebogene Baueinheit, die von zwei einatomigen Brücken und einer η^2 -Carboxylatbrücke gebildet wird, und die Synthese

des zehnkernigen „Eisenrades“ ermöglichte, ist bereits diskutiert worden.^[5] Die Wiederholungseinheit im Achtzehner-Rad besteht aus dieser gebogenen Baueinheit, an die an einem der beiden Enden noch der XDK-Ligand gebunden ist (Abb. 1, 2). Die mittlere Abweichung der 18 Eisenzentren von der besten berechneten durch sie verlaufenden Ebene beträgt 0.388 Å. Um den Beitrag der einzelnen Eisenzentren zur gesamten Biegung des Moleküls zu ermitteln, wurden die Eisenzentren auf diese Ebene projiziert und die Biegeinkel bestimmt. Die stärkste Biegung ist mit 32.8° am Fe3-Zentrum lokalisiert; sie ist mehr als doppelt so groß wie die an den Zentren Fe1 und Fe2 (12.4° bzw. 14.8°). Mit diesen Werten läßt sich Gleichung (2) befriedigend lösen.

$$\begin{aligned} & 6[180^\circ - \chi(\text{Fe1}-\text{Fe2}-\text{Fe3})] + 6[180^\circ - \chi(\text{Fe2}-\text{Fe3}-\text{Fe1}')] \\ & + 6[180^\circ - \chi(\text{Fe2}-\text{Fe1}-\text{Fe3}')] = 360^\circ \end{aligned} \quad (2)$$

Die beiden Paare von Methoxidbrücken am Zentrum Fe3 ermöglichen eine viel stärkere Biegung als die drei Carboxylatbrücken an den Zentren Fe1 und Fe2. Beim Betrachten eines raumerfüllenden Modells der Struktur zeigt sich, daß das Molekül in der Mitte ein Loch mit einem Durchmesser von etwa 4 bis 5 Å hat. Wegen des XDK-Liganden ist die innere Oberfläche hydrophob; dies verhindert die Besetzung des Hohlraums durch Kationen, wie dies bei kleineren cyclischen Metallkomplexen ohne hydrophobe innere Oberfläche festgestellt wurde.^[12]

Anhand des molekularen Aufbaus von **1** wird die Möglichkeit unterstrichen, unsere Welt durch chemische Synthese mit ästhetischen Objekten zu bereichern.^[16] Erneut wurde die Neigung komplexer Moleküle deutlich, hochsymmetrische Strukturen zu bilden.

Experimentelles

Synthese von **1**: 0.05 g **2**[9] wurde mit 0.024 g (0.093 mmol, 2 Äquiv.) festem Et₄N(O₂CCH₃)·4H₂O gemischt. 1 mL Methanol wurde zugegeben, so daß eine goldbraune Lösung entstand. Beim Zugeben von 8 µL (0.10 mmol, 2 Äquiv.) 1-Methylimidazol veränderte die Lösung ihre Farbe zu einem dunkleren braun. Vorsichtiges Überschichten dieser Lösung mit Diethylether führte nach einigen Tagen zu großen, goldgelben, wohlgeformten Kristallen von **1** in ca. 10% Ausbeute. Die Kristalle sind gegenüber Solvensverlusten extrem empfindlich und zerfallen spontan, wenn sie Luft ausgesetzt werden. Die Elementaranalyse einer intensiv mit Argon gespülten Probe ergab folgende Werte: C 45.15, H 6.28, N 4.38, Fe 13.25. Ber. für 1·6Et₄N(NO₃)·4H₂O: C 45.40, H 6.75, N 4.41, Fe 13.19. IR (Nujol, NaCl): ν = 1732, 1694, 1537, 1364, 1335, 1195, 1047, 958, 850 cm⁻¹. – Kristallstrukturanalyse: C₃₂H₅₂Fe₁₈N₂₀O₁₄₂, M_r = 8010.95, trigonal, Raumgruppe R3 (hexagonale Aufstellung), a = b = 29.841(2), c = 41.085(6) Å, V = 31.684(6) Å³, Z = 3, F(000) = 12684, λ = 0.71073 Å, T = 188(2) K, μ(MoKα) = 0.681 mm⁻¹. Die Intensitäten wurden auf einem Siemens-SMART-CCD-System an einem goldgelben Kristall mit den Abmessungen 0.44 × 0.4 × 0.4 mm³ gemessen, der im Stickstoffstrom auf der Spitze einer Glaskapillare mit Paratone N festgeklebt worden war. Die Daten wurden bis zu einer Auflösung von 0.9 Å integriert. Von 45106 Reflexen waren 10145 unabhängig und 10141 wurden zur Strukturverfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und unter Verwendung des SHELXTL-Programmpakets verfeinert.^[17] Bei der Verfeinerung ließen sich alle Nichtwasserstoffatome lokalisieren. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt. Zwölf Nichtwasserstoffatome des XDK-Liganden in der asymmetrischen Einheit waren fehlgeordnet und wurden nach Einführen eines geeigneten Modells verfeinert. Ebenso wurden Einschränkungen für die anisotropen Temperaturfaktoren für diese Atome verwendet. Ein Tetraethylammonium wurde ähnlich behandelt. Auch wurde ein Molekül Diethylether lokalisiert und dessen C- und O-Atome anisotrop verfeinert. Folgende R-Werte wurden erhalten: R₁ = 0.0628, wR₂ = 0.1893; max./min. Restelektronendichte: 0.622/−0.451 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100663“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Eingegangen am 13. August 1997 [Z10812]

Stichwörter: Cluster · Eisen · Festkörperstrukturen · Magnetismus · Übergangsmetalle

- [1] a) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054–1058; b) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145–147; c) D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 101–109.
- [2] a) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269–352; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361.
- [3] A.-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. S. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133–138.
- [4] A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Cornia, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1997**, *55*, 14341–14349.
- [5] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823–832.
- [6] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 384–386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387–389.
- [7] a) J. Rebek, Jr., L. Marshall, R. Wolak, K. Parrish, M. Killoran, B. Askew, D. Nemeth, N. Islam, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7476–7481; b) L. Marshall, K. Parrish, J. Rebek, Jr., S. V. Luis, M. I. Burguete, *ibid.* **1988**, *110*, 5192–5193.
- [8] Ringförmige Eisen-Schwefel-Cluster mit unterschiedlichen Wertigkeiten wurden beschrieben: J.-F. Yov, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2691–2710.
- [9] S. P. Watson, A. Masschlein, J. Rebek, Jr., S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5196–5205.
- [10] C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1967–1970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1825–1828.
- [11] A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 409–418.
- [12] a) A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511–513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 467–469; b) A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1379–1387; c) G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, L. Schenetti, *Inorg. Chem.* **1997**, im Druck.
- [13] F. Le Gall, F. F. de Biani, A. Caneschi, P. Cinelli, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, im Druck.
- [14] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585–606.
- [15] a) E. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, A.-L. Barra, O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4427–4431; b) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363–2364.
- [16] R. Hoffmann, *Sci. Am.* **1993**, *268*(2), 66–73.
- [17] SHELXTL: Structure Analysis Program, 5. Aufl. Siemens Industrial Automation, Madison, WI, USA, **1995**.

PHONA-PNA-Cooligomere: Nucleinsäure-Mimetica mit interessanten Eigenschaften

Anusch Peyman,* Eugen Uhlmann, Konrad Wagner, Sascha Augustin, Caroline Weiser, David W. Will und Gerhard Breipohl

Oligonucleotid-Analoga sind für die Molekularbiologie und die Medizinische Chemie wegen ihres Einsatzes in der Diagnostik und der potentiellen Verwendung als Therapeutika von besonderem Interesse.^[1,2] PNAs sind Nucleinsäure-Mimetica, die statt des Zucker-Phosphat-Rückgrats ein N-(2-Aminoethyl)glycin-Gerüst aufweisen, mit dem die Nucleobasen über einen Methylencarbonyl-Linker verbunden sind (Schema 1).^[3–5] Die PNAs binden hervorragend an komplementäre DNA oder RNA,^[5] was zum Teil durch die fehlende negative Ladung bedingt ist. Dies führt aber auch zu schlechter Wasserlöslichkeit und unzulänglicher Zellaufnah-

[*] Dr. A. Peyman, Dr. E. Uhlmann, K. Wagner, S. Augustin, C. Weiser, Dr. D. W. Will, Dr. G. Breipohl
Hoechst Marion Roussel Deutschland GmbH
D-6592 Frankfurt
Telefax: Int. + 69/331399
E-mail: anusch.peyman@hmfrag.com