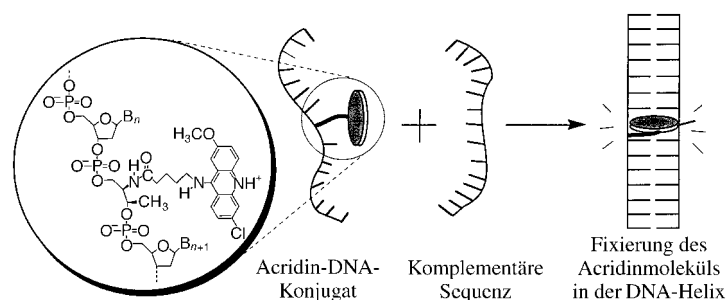


Protchenko, L. N. Zakharov, M. N. Bockharev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 209; e) I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, H. Schumann, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *ibid.* **1995**, 489, 145; f) S. Sun, C. A. Dullaghan, G. A. Carpenter, A. L. Rieger, P. H. Peiger, D. A. Sweigart, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2540.

[24] M. Jang, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1973, zit. Lit.

[25] R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 547.



Schema 1. Schematische Darstellung der Fixierung von ACMA in einer DNA-Helix.

Zur Abhängigkeit des photoinduzierten Elektronentransfers in der DNA von der Entfernung

Keihiro Fukui und Kazuyoshi Tanaka*

Die DNA-Helix ist sehr nützlich für die Untersuchung von Elektronentransferreaktionen, die durch den Basenstapel vermittelt werden. In den letzten Jahren wurden etliche photoinduzierte Elektronentransferreaktionen in der DNA untersucht, wobei z. B. ein Elektronendonator und ein -acceptor statistisch an die DNA assoziiert waren^[1–6] oder ein Donor und ein Acceptor am DNA-Terminus kovalent gebunden waren, um so einen einheitlichen Abstand zu gewährleisten.^[7, 8] Den deutlichsten Hinweis darauf, daß der Basenstapel Elektronentransfer vermitteln kann, erhält man über die Abstandsabhängigkeit. Die Effektivität der Basenpaare wird durch den β -Wert beschrieben, und für DNA-Farbstoff-Gemische wurden bereits β -Werte geschätzt.^[3a, 5b] Weitere Bestimmungen von β -Werten wären zwar wünschenswert, doch ist es schwierig, die Abstandsabhängigkeit zu beurteilen, da es keine Methode gibt, den Farbstoff in definierter Weise in die DNA-Helix „einzuführen“. Wir berichten hier über die Abhängigkeit des Elektronentransfers in der DNA von der Entfernung zwischen Donor und Acceptor. Für diese Untersuchungen haben wir einen Chromophor präzise in DNA-Helices definierter Sequenz fixiert.

Um einen Chromophor an jeder gewünschten Stelle in einer DNA verankern und die unerwünschte thermische Fluktuation um den Chromophor herum unterdrücken zu können, entschieden wir uns dafür, 9-Amino-6-chlor-2-methoxyacridin (ACMA) an einer definierten Stelle zwischen den Nucleotiden einer DNA einzuführen^[9a, b] (Schema 1). Wir fanden heraus, daß die thermische Stabilität der Helix und die Fluoreszenzquantenausbeuten von ACMA sehr von der Länge der Kette zwischen dem Farbstoff und der DNA sowie von der Gegenwart einer Nucleobase auf der entgegengesetzten Seite des Acridinrings abhängen.^[9c] Mit einem Tetramethylen-Linker (Schema 1) und Adenosin auf der der ACMA-Einheit gegenüberliegenden Seite gelingt es am besten, ACMA in einer DNA-Helix zu fixieren. ACMA weist dann die stärkste Emission in der modifizierten DNA auf, und

die DNA-Struktur ist thermisch besonders stabil.^[9c] 2D-NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß ACMA zwischen benachbarten Basenpaaren intercaliert ist und das Adenosin auf der gegenüberliegenden Seite aus der Helix herausgedrückt wird (extrahelicale Konformation).^[10]

Mit dem entsprechenden Acridinphosphoramidit^[9b] stellten wir in einem DNA-Synthesizer das ACMA-DNA-Konjugat **I** her, das nur aus Adenosin- und Thymidin-Nucleotiden besteht, sowie die Konjugate **II–VIII**, die in einer ähnlichen Sequenz wie der von **I** in unterschiedlichen Abständen in der 5'- oder 3'-Richtung zusätzlich Guanosen enthalten (Tabelle 1). Um die Bindungsgeometrie zwischen ACMA und den Nucleobasen zu erhalten, wurden beide Seiten von ACMA zwischen Purinbasen (Adenin oder Guanin) fixiert. Die Absorptionsspektren von ACMA sowie die Wellenlänge der Fluoreszenzmaxima (siehe unten) sind in der Reihe der ACMA-DNA-Konjugate unverändert. Das Energieniveau der ACMA-Einheiten ist also bei allen ACMA-DNA-Konjugaten identisch.

Um die Elektronentransferreaktion durch den DNA-Basenstapel zu untersuchen, wurden die Fluoreszenzspektren der ACMA-Einheiten in den Duplex-DNAs **I–VIII** gemessen, unter Bedingungen, bei denen alle DNA-Moleküle ausreichend stabil sind (0 °C).^[9c] Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Duplex-DNAs sind in Tabelle 1 aufgeführt, und die Fluoreszenzspektren von **I–IV** sind in Abbildung 1 gezeigt. Die DNA **I** wies starke Emissionsbanden bei 475 und 500 nm auf, die dem Spezies-assoziierten Spektrum (SAS) von ACMA zuzuordnen sind und dessen starre Mikroumgebung widerspiegeln.^[9c, 11] Die Intensitätsabnahme war monoexponentiell, und die durch Einzelphotonenmessung ermittelte Lebensdauer des angeregten Zustands betrug 22.8 ns.^[12] Diese Emissionsbanden treten bei ACMA in Wasser und bei allen anderen ACMA-DNA-Konjugaten nicht auf.^[9c] Die schnelle Relaxation durch die Umgebung des angeregten ACMA führte nur zu einer Emissionsbande bei 500 nm.^[9c, 11] Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die ACMA-Einheit in definierter Weise und in einer definierten Konformation in der DNA-Helix fixiert ist und daß der Ursprung der Elektronentransferreaktion zweifelsfrei ermittelt werden kann.

Da die Fluoreszenz einer ACMA-Einheit durch ein d(AT)-Basenpaar nicht gelöscht wird,^[9c, 13, 14] wirkt **I** als „inerte Matrix“ für angeregtes ACMA. Guanin kann hingegen die ACMA-Fluoreszenz löschen,^[13, 14] und der zugrundeliegende

[*] Prof. Dr. K. Tanaka, Dr. K. Fukui
Department of Molecular Engineering
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/771-0172
E-mail: a51053@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp

Tabelle 1. Fluoreszenzquantenausbeuten Φ der ACMA-DNA-Konjugate **I–VIII** und Geschwindigkeiten des Elektronentransfers von Guanin auf angeregtes ACMA in einer DNA-Helix.

Probe ^[a]	Basensequenz	Richtung (Abstand [\AA]) ^[b]	Φ ^[c]	k_{et} [s^{-1}] ^[d]
I	5'-ATAATAA[Acr]AATTAAT-3' 3'-TATTATT A TTAATTA-5'	–	0.655	–
II	5'-ATAATAAG[Acr]AATTAAT-3' 3'-TATTATTCT A TTAATTA-5'	5' (3.4)	0.011	1.4×10^{10} ^[e] (0.002) ^[e]
III	5'-ATAATAAGA[Acr]AATTAAT-3' 3'-TATTATTCT A TTAATTA-5'	5' (6.8)	0.195	1.0×10^8
IV	5'-ATAATAAGAA[Acr]AATTAAT-3' 3'-TATTATTCTT A TTAATTA-5'	5' (10.2)	0.622	2.3×10^6
V	5'-ATAATAA[Acr]GAATTAAT-3' 3'-TATTATT A CTTAATTA-5'	3' (3.4)	0.015	9.5×10^9 ^[e] (0.003) ^[e]
VI	5'-ATAATAA[Acr]AGAATTAAT-3' 3'-TATTATT A TCTTAATTA-5'	3' (6.8)	0.307	5.0×10^7
VII	5'-ATAATAA[Acr]AAGAATTAAT-3' 3'-TATTATT A TTCTTAATTA-5'	3' (10.2)	0.647	5.4×10^5
VIII	5'-ATAATAAGA[Acr]AGAATTAAT-3' 3'-TATTATTCT A TCTTAATTA-5'	3',5' (6.8)	0.139	1.6×10^8

[a] 2.5 μM in 10 mM Phosphatpuffer (pH 7.2) mit 150 mM NaCl. Die Proben wurden ausgehend von 60 °C langsam abgekühlt und 15 h unter Lichtausschluß aufbewahrt. [Acr] steht für die basenfreie Verknüpfungsstelle, die über einen Tetramethylen-Linker mit ACMA verbunden ist (siehe Schema 1). [b] Unter der Annahme eines Abstandes zwischen den Basenpaaren von 3.4 \AA (siehe Lit.^[24]). [c] Messungen bei 0 °C; Anregungswellenlänge 427 nm. [d] Nach Gleichung 2 bestimmt (siehe Text). [e] Berechnet allein aus der Emission des in einer DNA-Helix fixierten ACMA (siehe Text und Einschub in Abb. 1).

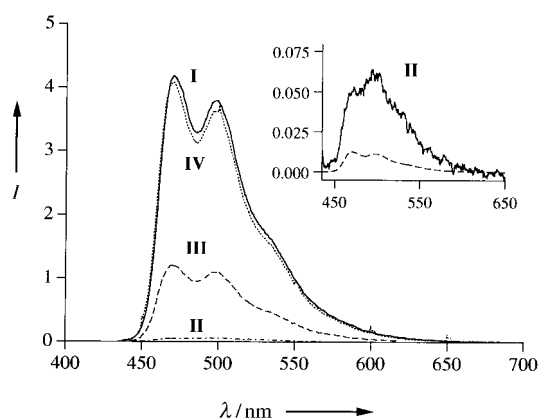
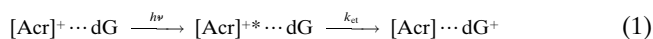


Abb. 1. Fluoreszenzspektren der ACMA-DNA-Konjugate **I–IV** (Intensität I in willkürlichen Einheiten). Einschub: Vergrößerter Ausschnitt des Fluoreszenzspektrums von **II** (durchgezogene Linie). Es kann aufgeteilt werden in das SAS (gestrichelte Linie) von fest in der DNA-Helix fixiertem ACMA und nicht intercaliertem (extrahelicalem) ACMA (siehe Text und Lit.^[9c]).

Mechanismus läßt sich als Elektronentransferreaktion deuten [Gl. (1)]. Eine Energieübertragung ist wegen fehlender spek-



traler Überlappung nicht möglich; Nucleobasen absorbieren bei $\lambda < 300 \text{ nm}$. Aus elektrochemischen,^[15] theoretischen^[16a] und chemischen^[16b, c] Gründen ist Guanin offensichtlich die am leichtesten oxidierbare Nucleobase.

Wenn zwei Farbstoffe (z. B. Donor und Acceptor) in eine DNA-Helix intercalieren, müssen zwischen ihnen im allgemeinen mindestens zwei Basenpaare liegen, aber eine Beladung mit den beiden Chromophoren in diesem kurzen Abstand reicht aus, um die lokale DNA-Struktur zu zerstören.^[17] Da wir jedoch Guanin als Elektronendonator verwendeten, entfiel diese Einschränkung. Die Fluoreszenzintensität von **II–VII** nahm eindeutig in Abhängigkeit vom

Abstand zwischen ACMA und Guanin ab (siehe Tabelle 1 und Abb. 1). Bei **II** und **V**, bei denen Guanin und ACMA direkt benachbart sind, wurde die Fluoreszenz stark unterdrückt, und zwar bis auf ca. 2 % von der von **I**. Die Fluoreszenzspektren dieser Duplex-DNAs weisen aber nur unvollständige SASs von ACMA auf (Einschub in Abb. 1). Diese Spektren enthalten die Banden der Emission von nicht fixiertem ACMA, vermutlich, weil es zu einem geringen Teil in extrahelicalem Konformation vorliegen kann.^[9c, 18] Das SAS ist allerdings eindeutig zu erkennen.

Da ACMA und Guanin über viele Bindungen hinweg (Alkylkette, Amidbindung und Phosphatgruppe) miteinander verbunden sind (siehe Schema 1), kann man sich kaum vorstellen, daß die starke Fluoreszenzlöschung auf einen Elektronentransfer über diese Entfernung über die Bindungen zurückzuführen sein soll.^[19, 20] Man kann vielmehr annehmen, daß ein direkter Elektronentransfer durch die Basenstapel zwischen ACMA und Guanin stattfindet.^[21] Die intramolekularen Elektronentransfargeschwindigkeiten wurden nach Gleichung (2) bestimmt. Dabei ist τ_0 die in Ab-

$$k_{\text{et}} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} - 1 \right) \quad (2)$$

wesenheit eines Quenchers (Guanin), d. h. für **I**, ermittelte Lebensdauer des angeregten Zustands. Φ_0 und Φ sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der ACMA-DNA-Konjugate ohne (**I**)^[12] bzw. mit Guanin (**II–VIII**; siehe Tabelle 1). Die Elektronentransfargeschwindigkeiten von **II** und **V** wurden anhand der aus den SASs erhaltenen Quantenausbeuten berechnet. Die Elektronentransfargeschwindigkeiten werden mit zunehmendem Abstand zwischen ACMA und Guanin kleiner (Abb. 2). Die Steigungen der Geraden sind für die 5'- und für die 3'-Richtung sehr ähnlich, die elektronische Kopplung ist demnach in beiden Richtungen nahezu identisch.^[26] Es ist bemerkenswert, daß die Summation der Elektronentransfargeschwindigkeiten der Duplex-DNAs **III** und **VI**, bei denen ACMA und Guanin durch ein d(AT)-

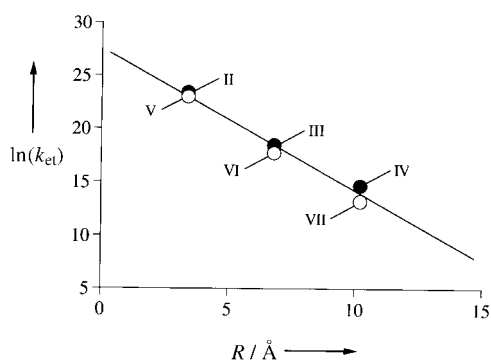


Abb. 2. Korrelation der Elektronentransfergeschwindigkeit (k_{et}) mit dem Abstand R in einer DNA-Helix für die Richtungen 5' (●) und 3' (○). Die durchgezogene Linie ist die Regressionsgerade.

Basenpaar getrennt sind, $1.6(4) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ beträgt. Dieser Wert ist fast identisch mit dem von **VIII**, in dem ACMA auf beiden Seiten durch ein d(AT)-Basenpaar von einem Guanin getrennt ist. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einer selektiven Intercalation von ACMA in die Zielposition,^[9c] und man kann daraus schließen, daß die Intercalation bei ACMA-DNA-Konjugaten nicht durch Änderungen der Basensequenz in der Nähe der ACMA-Einheit gestört wird.

Der gängigste Ausdruck für die Abhängigkeit von Elektronentransfergeschwindigkeiten von der Entfernung ist Gleichung (3) zu entnehmen.^[19, 22] Dabei stehen β und R für

$$k_{et} = A e^{-\beta R} \quad (3)$$

die Effektivität der Basenpaare zwischen Donor und -Acceptor bzw. für deren Abstand voneinander. Setzt man R (siehe Abb. 2) gleich dem Abstand entlang einer B-DNA-Helix, d. h. 3.4 Å pro Basenstapel^[17], so wird mit Gleichung (3) aus den Elektronentransferdaten der präexponentielle Faktor $A = 1.20 \times 10^{12}$ erhalten sowie $\beta = 1.42 \text{ Å}^{-1}$. Diese Werte sind ähnlich denen, die bei Proteinen^[19, 22, 23] ermittelt wurden und deuten darauf hin, daß der DNA-Basenstapel mäßig vermittelnd wirkt und kein besonderes Medium für Elektronentransferreaktionen ist. Der β -Wert liegt bemerkenswert nahe bei dem, der vor kurzem anhand von theoretischen Berechnungen vorhergesagt wurde,^[24] allerdings stimmen die Ergebnisse von theoretischen Berechnungen noch nicht alle überein.^[25] Der von uns ermittelte β -Wert ist aber größer als die für den Elektronentransfer in anderen Farbstoff-DNA-Systemen: 0.91 und 0.86 Å^{-1} für den Transfer von angeregtem Ethidium bzw. Acridinorange auf N,N' -Dimethyl-2,7-diazapyrenium (DAP);^[3a] 0.73 Å^{-1} für den Transfer von Cu^+ auf oxidiertes Ethidium.^[5b] Wir erklären die Unterschiede bei diesen Elektronentransfergeschwindigkeiten damit, daß sich die Donoren der Systeme in einem angeregten oder energiereichen Zustand befinden und daher besser an den entsprechenden energiereichen Zustand in der DNA gekoppelt sind.^[26, 27] Der hier untersuchte Elektronentransfer erfolgt aus dem Grundzustand des Guanins heraus, dessen Energie niedriger ist. Die Elektronenlückenübertragung ist wegen des energetisch hoch liegenden unbesetzten (Molekül)orbitals der DNA als Übertragungsweg weniger günstig. Der umgekehrte Elektronentransfer im Sinne einer

Ladungsrekombination, die Übertragung vom reduzierten DAP auf das oxidierte Ethidium, ergibt einen β -Wert von 1.49 Å^{-1} .^[3a] Dieser Wert ist mit dem von uns ermittelten nahezu identisch. Unsere Daten unterscheiden sich allerdings sehr von denen von Murphy et al.^[8a] ($\beta = 0.2 \text{ Å}^{-1}$), obwohl der gleiche Mediator verwendet wurde. Diese große Diskrepanz kann durch die obige Argumentation nicht erklärt werden.

Wir haben also zum ersten Mal weitreichenden Elektronentransfer durch eine DNA-Helix und dessen Abstandsabhängigkeit gemessen, wobei wir einen Farbstoff an definierter Stelle in eine DNA-Helix eingeführt haben. Da sich diese modifizierten DNA-Moleküle mit einem DNA-Synthesizer einfach herstellen lassen, kann man auch einen zweiten oder dritten Farbstoff in die DNA-Struktur einführen und die Basensequenz ändern. Wir können inzwischen dieses System verwenden, um die Reorganisationsenergie, den umgekehrten Elektronentransfer und die Auswirkung der Basenstapelung^[16] der DNA zu beschreiben.

Eingegangen am 21. Juli 1997 [Z10708]

Stichwörter: Basenstapelung • DNA-Oxidation • Elektronentransfer • Oligonucleotide

- [1] P. Fromherz, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5361–5362.
- [2] R. F. Pasternack, M. Caccam, B. Keoth, T. A. Stephenson, A. P. Williams, E. J. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6835–6840.
- [3] a) A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3656–3660; b) *ibid.* **1994**, *116*, 10383–10393.
- [4] a) M. D. Purugganan, C. V. Kumar, N. J. Turro, J. K. Barton, *Science* **1988**, *241*, 1645–1649; b) G. Orellana, A. Kirsch-De Mesmaeker, J. K. Barton, N. J. Turro, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 499–509; c) C. J. Murphy, M. R. Arkin, N. D. Ghatlia, S. Bossmann, N. J. Turro, J. K. Barton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 5315–5319; d) E. D. A. Stemp, M. R. Arkin, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2375–2376; e) R. E. Holmlin, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, *ibid.* **1996**, *118*, 5236–5244; f) M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, R. E. Holmlin, J. K. Barton, A. Hörmann, E. J. C. Olson, P. F. Barbara, *Science* **1996**, *273*, 475–479; g) E. D. A. Stemp, M. R. Arkin, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2921–2925; h) M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, S. C. Pulver, J. K. Barton, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 389–400.
- [5] a) S. J. Atherton, P. C. Beaumont, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3993–3997; b) *ibid.* **1995**, *99*, 12025–12029.
- [6] J.-P. Lecomte, A. Kirsch-De Mesmaeker, J. M. Kelly, A. B. Tossi, G. Helmut, *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 681–689.
- [7] a) T. J. Meade, J. F. Kayyem, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 358–340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 352–354.
- [8] a) C. J. Murphy, M. R. Arkin, Y. Jenkins, N. D. Ghatlia, S. H. Bossmann, N. J. Turro, J. K. Barton, *Science* **1993**, *262*, 1025–1029; b) D. B. Hall, R. E. Holmlin, J. K. Barton, *Nature* **1996**, *382*, 731–735; c) P. J. Dandliker, R. E. Holmlin, J. K. Barton, *Science* **1997**, *275*, 1464–1468; d) R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2830–2848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2714–2730.
- [9] a) K. Fukui, M. Morimoto, H. Segawa, K. Tanaka, T. Shimidzu, *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 349–355; b) K. Fukui, K. Iwane, T. Shimidzu, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4983–4986; c) K. Fukui, K. Tanaka, *Nucleic Acids Res.* **1996**, *24*, 3962–3967.
- [10] K. Fukui, K. Tanaka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] J.-S. Sun, M. Rougée, M. Delarue, T. Montenay-Garestier, C. Hélène, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 968–977.
- [12] I: $\tau = (22.8 \pm 0.1) \text{ ns}$ (100 %), $\chi^2 = 1.21$; II: 78 ps (86 %); III: 5.55 ns (100 %); IV: 22.6 ns (100 %); V: 73 ps (91 %); VI: 9.84 ns (100 %); VII: 22.3 ns (100 %); VIII: 4.05 ns (100 %). Die in Tabelle 1 aufgeführten

Ergebnisse wurden unter denselben Bedingungen erhalten. Wir werden weitere, ausführliche Daten von **II**–**VIII** veröffentlichen.

- [13] U. Pachmann, R. Rigler, *Exp. Cell Res.* **1972**, 72, 602–608.
 [14] M. Nastasi, K. M. Morris, D. M. Rayner, V. L. Seligy, A. G. Szabo, D. F. Williams, R. E. Williams, R. W. Yip, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3979–3986.
 [15] C. A. M. Seidel, A. Schulz, M. H. M. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5541–5553.
 [16] a) H. Sugiyama, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7063–7068; b) I. Saito, M. Takayama, H. Sugiyama, K. Nakatani, *ibid.* **1995**, 117, 6406–6407; c) S. Steenken, S. V. Javanovic, *ibid.* **1997**, 119, 617–618.
 [17] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**.
 [18] Während des photophysikalischen Experiments wurde keine Zersetzung der Probe festgestellt.
 [19] B. A. Jacobs, M. R. Mauk, W. D. Funk, A. T. Ross, MacGillivray, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4390–4394.
 [20] P. Siddharth, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3213–3217.
 [21] Wir haben versucht, mit einem Nanosekunden-Transienten-Absorptionsspektrometer die transienten Absorptionsspektren zu messen. Da jedoch erstens der Absorptionskoeffizient des oxidierten Guanins sehr klein ist ($\epsilon < 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 450–650 nm), zweitens das Absorptionsspektrum vollkommen von der Fluoreszenz von ACMA überlagert ist und drittens die Geschwindigkeit des umgekehrten Elektronentransfers sehr hoch sein dürfte (10^9 s^{-1} ; $\tau < 10^{-9} \text{ s}$), ist dieses Experiment noch nicht gelungen.
 [22] D. N. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic, *Science* **1991**, 252, 1285–1288.
 [23] C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, 355, 796–802.
 [24] S. Priyadarshy, S. M. Risser, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17678–17682.
 [25] a) A. K. Felts, W. T. Pollard, R. A. Friesner, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2929–2940; b) E. J. C. Olson, D. H. Hörmann, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 299–303.
 [26] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 508–515.
 [27] C. A. Naleway, L. A. Curtiss, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8434–8437.

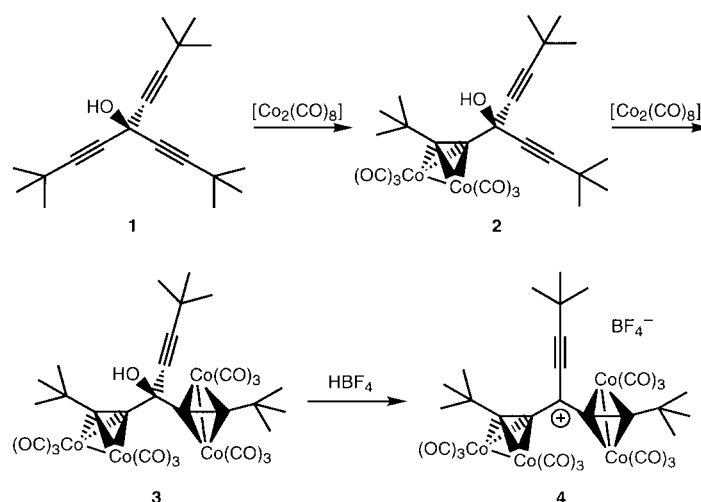
Synthese und Struktur eines $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -komplexierten Propargylkations**

Gagik G. Melikyan,* Stephen Bright, Todd Monroe, Kenneth I. Hardcastle und Joana Ciurash

Die stark stabilisierende Wirkung von ein- und mehrkernigen Übergangsmetallclustern auf benachbarte carbokationische Zentren ist gut dokumentiert.^[1–3] Viele homo- und heteronucleare Metallkomplexe wurden durch NMR-Spektroskopie strukturell charakterisiert.^[4] Dagegen konnte die Röntgenbeugung wegen der thermischen Labilität und geringen Kristallinität der Salze von Organometallkationen nur vereinzelt angewendet werden. Als erstes wurden Ferrocenyl-^[5] und Bis(tricarbonylcyclobutadienyleisen)-stabilisierte^[6] Methylkationen beschrieben, später folgten Verbindungen^[7–11] mit tetraedrisch (oder quasi-tetraedrisch) umgebenen Metall-

kernen (Mo_2C_2 ,^[7] MoCoC_2 ,^[7a, 8, 11] W_2C_2 ^[9] und CoFeC_2 ^[11]). Sowohl die Synthese als auch die Struktur des durch $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Cluster stabilisierten Propargylkations wurden gründlich untersucht.^[12] Nach NMR-Untersuchungen^[13–15] weist es in zweifacher Hinsicht eine fluktuierende Struktur auf: Es liegt zum einen eine niedrigerenergetische *antara*-faciale Bewegung des kationischen Zentrums in Richtung des einen oder anderen Metallatoms, zum anderen eine energie-reiche Rotation um die Bindung zwischen dem kationischen Zentrum und dem Cluster („apicale“ C=C-Bindung) vor.^[14] Obwohl das $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -komplexierte Propargylkation schon vor 20 Jahren isoliert wurde,^[13a] war die Kristallstruktur eines derartigen Kations bislang unbekannt.^[2, 12]

Wir berichten hier über die Synthese und die erste röntgenographische Charakterisierung eines zweifach $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -stabilisierten Propargylkations, die Teil unserer Untersuchungen über die Chemie π -gebundener Organometallradikale und -Carbokationen sind.^[16] Durch die Einführung zweier ladungsstabilisierender Metallalkylgruppen in α -Stellung zum kationischen Zentrum strebten wir an, die thermische Stabilität und Kristallinität der Zielverbindung zu erhöhen. Die Ausgangsverbindung **1** wurde in Abwandlung einer Literaturvorschrift^[17] synthetisiert (55 %, Schema 1).



Schema 1. Synthese von **4** aus dem Trien **1**.

Die Dreifachbindungen von **1** wurden nacheinander mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Gruppen^[18] unter Bildung des Mono- und Diclusters **2** bzw. **3**^[19] geschützt (Abb. 1). Die Umsetzung von **3** mit HBF_4 lieferte das Salz **4** des entsprechenden Komplexkations, einen schwarzen, bei Raumtemperatur an Luft stabilen Festkörper, der sich in Lösung (CH_2Cl_2 , Aceton) allerdings schnell zersetzt.

Die Struktur von **4** wurde anhand von Tieftemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (-80°C) und Röntgenbeugungsmessungen (-105°C) bestimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die *tert*-Butylgruppen im Vergleich zu denen des neutralen Diclusters **3** entschirmt. Die Absolutwerte von $\Delta\delta$ für die Substituenten an der unkomplexierten und den komplexierten Dreifachbindungen von 0.128 bzw. 0.076 deuten auf eine höhere Empfindlichkeit ersterer gegenüber der Bildung eines kationischen Zentrums hin. Einkristalle von **4** (Abb. 2)

[*] Prof. G. G. Melikyan, S. Bright, T. Monroe, Prof. K. I. Hardcastle, J. Ciurash
 Department of Chemistry, California State University Northridge
 Northridge, CA 91330 (USA)
 Telefax: Int. + 818/677-2912
 E-mail: hcchm025@csun.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Graduate Studies und vom College of Science and Mathematics, California State University Northridge, gefördert.