

Kohlenhydrat-Aren-Wechselwirkungen bestimmen das Konformerengleichgewicht eines beweglichen Glycophans in Wasser**

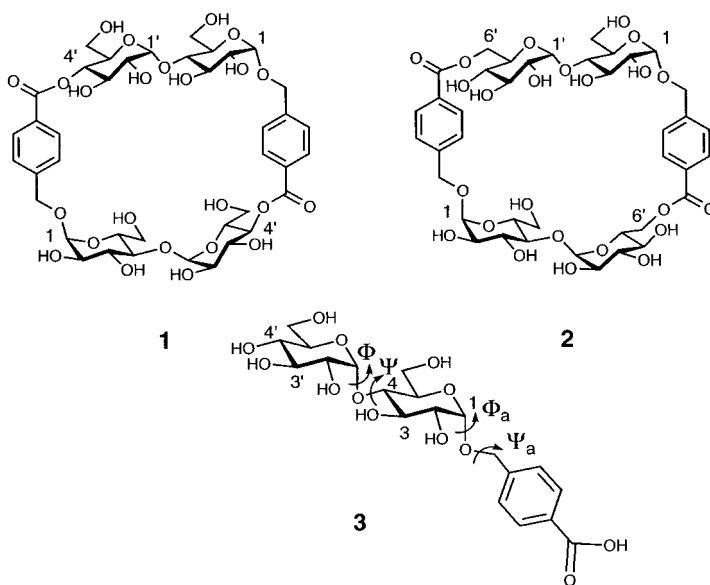
Juan Carlos Morales und Soledad Penadés*

Bei der Kohlenhydraterkennung ist das Zusammenwirken vieler schwacher intermolekularer Wechselwirkungen entscheidend. Was wir heute über diese wissen, stammt im wesentlichen aus Kristallstrukturanalysen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Komplexen aus Oligosacchariden und Lectinen, Antikörpern oder Periplasma Proteinen.^[1] Diese Studien ergaben, daß solche Komplexe nicht nur durch die bei biologischen Assoziaten üblichen intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, van-der-Waals-Kräfte und Hydrophobie-Effekte) stabilisiert werden; sondern auch durch Stapelwechselwirkungen zwischen aromatischen Seitenketten und Kohlenhydrateinheiten.^[1,2] Neben den Wechselwirkungen auf atomarer Ebene sind durch die Bindung verursachte Veränderungen der Oligosaccharidkonformation^[3] und Desolvatationseffekte^[4] von entscheidender Bedeutung für die mit der Kohlenhydraterkennung einhergehenden Struktur- und Energieänderungen. In Lösung liegen Oligosaccharide als Konformer-Ensemble vor, und die Proteine binden an bestimmte, in Lösung bereits existierende Oligosaccharidkonformere oder induzieren beim Binden Veränderungen im Oligosaccharid. Dieser Prozeß wirkt sich auf die Thermodynamik der Bindungsbildung aus;^[5] deshalb ist es wichtig, die Faktoren zu kennen, die bestimmen, welche Konformation gebunden wird. Die Flexibilität der Oligosaccharide und das Fehlen starker intermolekularer Wechselwirkungen erschweren diese Untersuchungen außerordentlich.^[3]

Modellsysteme können helfen, diese molekularen Aspekte der Kohlenhydraterkennung zu verstehen. Schon früher haben wir neuartige Modellrezeptoren (Glycophane) entworfen und synthetisiert, um die Bindung von Kohlenhydraten in Wasser zu untersuchen.^[6] Glycophane bestehen aus Disacchariden und aromatischen Bauelementen und können als Cyclodextrin/Cyclophan-Hybride angesehen werden. Mit diesen Modell-Rezeptoren konnten wir erstmals die Existenz von lipophilen Wechselwirkungen zwischen Kohlenhydratoberflächen in Wasser beweisen.^[7] Wir beschreiben hier die Synthese von zwei neuen Glycophanen, **1** und **2**, die aus Maltose (4-*O*-(α -D-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose), dem Disaccharidbaustein der Cyclodextrine, und (4-Hydroxymethyl)benzoesäure als aromatischem Segment bestehen. Die Verknüpfung des aromatischen Rings mit der 4'- und 6'-Position im Maltosemolekül führt zu Unterschieden zwischen den Modell-Rezeptoren und Cyclodextrinen bezüglich Flexi-

bilität und Topologie. Das ermöglichte es uns, den Einfluß der Maltose-Präsentation auf die Wechselwirkungen zwischen diesen Rezeptoren und einigen gängigen Liganden zu studieren. Wir legen hier Beweise dafür vor, daß die Kohlenhydrat/Aren-Stapelwechselwirkungen für das dynamische Verhalten des beweglicheren Glycophans **2** wichtiger sind als Wasserstoffbrückenbindungen. Glycophan **2** nimmt in Wasser infolge von intramolekularen Wechselwirkungen zwischen einer Glucoseeinheit und einem Phenylring eine gefaltete Konformation ein. Diese Wechselwirkung induziert eine Änderung in der Verteilung der Maltosekonformere, die bei dem weniger beweglichen Glycophan **1** nicht beobachtet wird.

Zu diesem „hydrophoben Kollaps“ kommt es nur in Wasser, nicht in Methanol oder Dimethylsulfoxid (DMSO). Informationen über die unterschiedlichen Konformationen von **1** und **2** wurden aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie Kraftfeldrechnungen und Moleküldynamik (MD)-Simulationen erhalten. Modellsysteme für das Studium des Bindungsverhaltens von Kohlenhydraten in Wasser auf der Grundlage von Zucker/Aren-Wechselwirkungen wurden schon früher beschrieben.^[8]



Das Glycophan **1** wurde aus Maltose synthetisiert, das Glycophan **2** wurde durch spontane Transacylierung von Glycophan **1** in Wasser in fast quantitativer Ausbeute erhalten.^[9] Relativ zu den Signalen der entsprechenden Protonen in den Referenzverbindungen **1** und **3** sind die Signale der Protonen H1, H2 und H4 von Verbindung **2** deutlich hochfeldverschoben (um bis zu 0.4 ppm) – ein deutlicher Hinweis auf die starke Annäherung der aromatischen Ringe and die β -Seite der Glucoseeinheiten. Nach Kalottenmodellen bedingt diese Nähe, daß das Glycophan **2** in einer gefalteten Konformation vorliegt, in der die Maltoseeinheit eine andere Konformation einnimmt als in fester Maltose und in Cyclodextrinen.^[10] Um zu prüfen, ob Wechselwirkungen zwischen Zucker- und Arenbaustein die Triebkraft für diese Konformationsänderung sind, wurden zusätz-

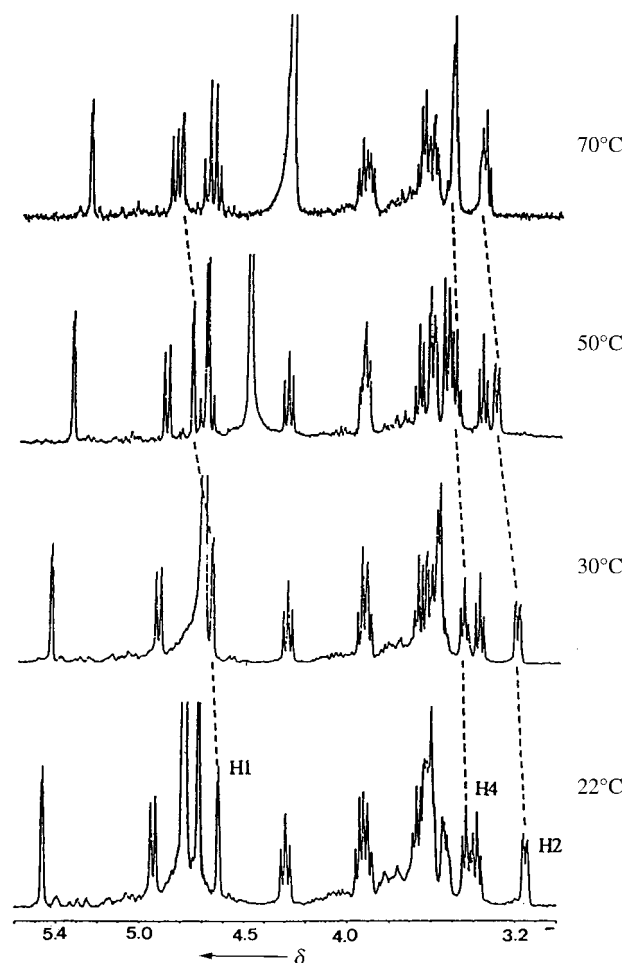
[*] Dr. S. Penadés, J. C. Morales
Instituto de Investigaciones Químicas, CSIC
Isla de la Cartuja, Américo Vespucio s/n
E-41092 Sevilla (Spanien)
Telefax: Int. + 95/446-0565
E-mail: penades@cica.es

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICYT gefördert. Wir danken Dr. M. Bruix, Dr. Jiménez-Barbero und Dr. P. Nieto für Unterstützung bei der NMR-Spektroskopie. J. C. M. dankt dem Ministerio de Educacion y Ciencia für ein Stipendium.

Tabelle 1. Die wichtigsten ^1H -chemischen Verschiebungen (δ -Werte) von **1**, **2** und **3** bei 30°C in verschiedenen Lösungsmitteln.

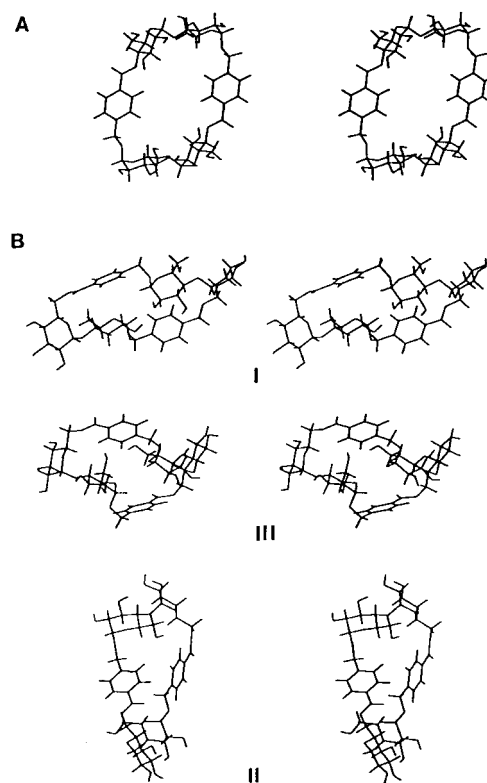
	1			2			3		
	D_2O	MeOH	DMSO	D_2O	MeOH	DMSO	D_2O	MeOH	DMSO
H1	5.08	5.24	4.87	4.67	5.14	4.85	5.04	5.09	4.77
H2	3.63	> 3.7	> 3.2	3.21	> 3.6	> 3.2	3.61	3.67	> 3.2
H4	3.62	> 3.7	> 3.2	3.45	> 3.6	> 3.2	3.67	3.75	> 3.2

liche Untersuchungen durchgeführt. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **1**, **2** und **3** in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ offenbart ähnliche Werte für die chemischen Verschiebungen der Protonen H1, H2 und H4 der reduzierenden Glucoseeinheit in den drei Verbindungen. Das gleiche Ergebnis wird in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ erhalten, in dem hydrophobe Wechselwirkungen ebenfalls nicht begünstigt werden (Tabelle 1). Im Gegensatz dazu wird bei Zugabe von $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ zu einer Lösung von **2** in D_2O eine starke Entschirmung (bis zu 0.70 ppm) der Protonen H1, H2 und H4 der reduzierenden Glucoseeinheit beobachtet, während die übrigen Protonen eine normale Tieffeldverschiebung von etwa 0.20–0.33 ppm erfahren – ein Hinweis auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Konformeren. Auch die Temperatur beeinflusst dieses Gleichgewicht (Abb. 1): Durch Abkühlung wird das Gleichgewicht zugunsten des Konformers mit Zucker/Aren-Wechselwirkungen verschoben, wie die Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen H1, H2 und H4 beweist. Eine Temperaturerhö-

Abb. 1. 500 MHz- ^1H -NMR-Spektren von Glycophan **2** in D_2O bei unterschiedlichen Temperaturen.

hung begünstigt die anderen Konformere. Im Fall des Glycophans **1** und der Verbindung **3** verursachen Temperaturänderungen keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebungen. In $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ändern sich die chemischen Verschiebungen über einen breiten Temperaturbereich (-50 – 55°C) weder für **1** noch für **2** und **3** nennenswert.

Kraftfeldrechnungen mit einem Monte-Carlo(MC)-Ansatz^[11] liefern für das Glycophan **1** nur eine Gruppe eng verwandter Konformere (Abb. 2A); dabei nehmen die Glucoseeinheiten die erwartete $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation ein, und

Abb. 2. Stereobilder der Minimumkonformation von Glycophan **1** (A) sowie dreier Konformere von Glycophan **2** (B), die durch Monte-Carlo-Suche ermittelt wurden.

die interglycosidischen Winkel Φ ($\text{H1}'\text{-C1}'\text{-O1}'\text{-C4}$) und ψ ($\text{C1}'\text{-O1}'\text{-C4-H4}$) betragen -4° bzw. -30° . Dieses Minimum ähnelt dem Minimum B (-3° bzw. -30°), das man für Maltose in Lösung gefunden hat.^[12b] Der glycosidische Winkel Φ_a (H1-C1-O1-CH_2) ist 68° , in Übereinstimmung mit dem *exo*-Anomereffekt; der Torsionswinkel ψ_a ($\text{C1-O1-CH}_2\text{-C}_{\text{Ph}}$) von -170° ermöglicht es dem Rezeptor, einen Hohlraum zu bilden. Alle Konformere haben eine Wasserstoffbrücke zwischen $2'\text{-OH}$ und 3-OH . Diese Minimumstruktur ähnelt der von Cyclodextrinen. Für das Glycophan **2** wurden bei der MC-Suche drei Gruppen von Konformeren gefunden (Abb. 2B). Das globale Minimum **I** zeigt eine „gefaltete“

Struktur mit zwei Zucker/Aren-Wechselwirkungen. Die interglycosidischen Winkel Φ/Ψ betragen etwa $-55^\circ/-60^\circ$, der Winkel ψ weicht etwas vom Minimum A ($\Phi/\Psi - 60^\circ/-40^\circ$) ab, das für Maltose und Maltosederivate in Lösung bestimmt wurde.^[12] Der Winkel Φ_a beträgt 69° , der Winkel Ψ_a nimmt dagegen einen Wert von 70° an, um die Stapelbildung zwischen aromatischem Ring und der β -Seite der reduzierenden Glucoseeinheit zu ermöglichen (Glycophan **1**: $\Psi_a = -170^\circ$). In dieser Konformation ist keine Wasserstoffbrücke zwischen 2'-OH und 3-OH möglich. Die zweite Gruppe von Konformeren (**II**) zeigt keine Zucker/Aren-Stapelwechselwirkungen. Der Rezeptor nimmt aufgrund von π - π -Fläche/Kante-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten eine kompakte Form an. Die interglycosidischen Winkel Φ/Ψ ähneln mit $11^\circ/15^\circ$ denen, die man bei Maltose im Festkörper findet.^[10] Dieses Konformer ist 22 kJ mol^{-1} energiereicher als das „gefaltete“ Konformer **I**. Die Konformere der dritten Gruppe (**III**) haben eine ähnliche Energie wie die Konformere **II** und sind alle asymmetrisch; sie zeigen Zucker/Aren-Stapelwechselwirkung nur bei einer der reduzierenden Glucoseeinheiten. Diese Konformere sind Zwischenstufen im Gleichgewicht zwischen den Konformeren **I** und **II** (Abb. 2B). Ergebnisse von MD-Simulationen^[11] bestätigen die Stabilität der für **1** und **2** bei der MC-Suche gefundenen globalen Minima. Die Ausgangskonformationen ändern sich im Verlauf der 500 ps-MD-Simulationen bei 300 K nicht. Auch die Konformere **II** und **III** von **2** sind bei dieser Temperatur stabil. Bei höheren Temperaturen ($T = 500 \text{ K}$) jedoch gehen diese Konformere durch eine Umwandlung der Konformation der glycosidischen Bindung – nach 300 ps bei der einen Maltoseeinheit und nach 400 ps bei der anderen – in das globale Minimum **I** über, das während der weiteren MD-Simulation stabil ist.

Die Existenz der „gefalteten“ Konformation von **2** wurde auch durch Vergleich von berechneten und experimentellen ROEs (ROE = rotating frame Overhauser enhancement) zwischen den Protonen H1' und H3 sowie H1' und H4 der Maltoseeinheit bewiesen. Der Abstand zwischen diesen Protonen spiegelt die Konformation der glycosidischen Bindung wider. Die ROEs wurden bei unterschiedlicher Temperatur erhalten und auf den ROE von H1'/H2') bezogen. Die für **1** und **2** berechneten ROEs stammen aus MC-Berechnungen unter Verwendung eines quantitativen Ansatzes mit einer voll relaxierten Matrix.^[13] Für das Glycophan **1** findet man eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten ROEs (Tabelle 2). Das berechnete ROESY-Spektrum für **2** spricht dafür, daß überwiegend das „gefaltete“ Konformer vorliegt, was einen schwachen experimentellen

H1'/H4-ROE erwarten läßt. Tatsächlich ähneln aber die experimentellen ROEs von **2** bei 30°C denen von **1**. Mit der Temperatur nimmt jedoch auch das Verhältnis zwischen H2'- und H4-ROEs ab. Bei 8°C ist dieses Verhältnis kleiner als eins (Tabelle 2); das weist auf einen zunehmenden Abstand zwischen H1' und H4 hin – wie für vermehrtes Vorliegen des „gefalteten“ Konformers von Glycophan **2** zu erwarten ist. Des weiteren bestätigt die ausschließliche Beobachtung von NOEs zwischen den aromatischen Protonen und den Protonen H2, H4 und H6 der reduzierenden Glucoseeinheit bei 5°C (Abb. 3) eindeutig die Existenz der „gefalteten“ Konformation in Wasser als Folge von intramolekularen Zucker/Aren-Wechselwirkungen.

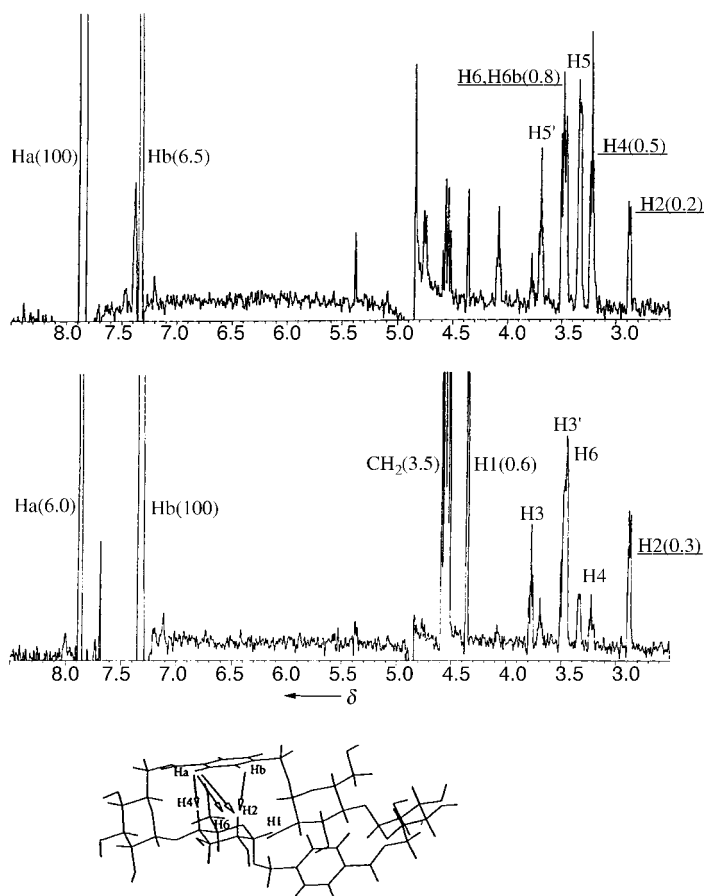


Abb. 3. Schnitt durch die Signale der aromatischen Protonen in den 2D-NOESY-Spektren (Brucker 600 MHz, 300 ms, 5°C , D_2O) von **2**, die ausschließlich NOEs von Ha/H2, Ha/H4 und Hb/H6 des „gefalteten“ Konformers zeigen. Oberes Spektrum: Schnitt durch das Signal des H_a -Protons, unteres Spektrum: Schnitt durch das Signal des H_b -Protons. Unter den Spektren sind die gefaltete Konformation von **2** und die erwarteten NOEs (Pfeile) gezeigt.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete ROESY-Daten [%] für **1** und **2** bei verschiedenen Temperaturen in D_2O bei 500 MHz.

	1			2				
	30°C T-ROESY [a]	30°C ROESY	ber. ROESY	30°C T-ROESY	25°C T-ROESY	8°C T-ROESY	ber. ROESY [b]	ber. ROESY [c]
H1'/H2'	4.6 (1.0)[d]	8.5 (1.0)	8.0 (1.0)	4.4 (1.0)	7.0 (1.0)	7.8 (1.0)	9.6 (1.0)	9.21 (1.0)
H1'/H3	<1.0 (0.1)	<1.0 (<0.1)	1.1 (0.12)	1.4 (0.32)	1.2 (0.17)	1.2 (0.15)	3.3 (0.34)	2.92 (0.31)
H1'/H4	7.5 (1.63)	10.7 (1.25)	14.3 (1.8)	7.4 (1.68)	7.0 (1.0)	5.3 (0.68)	2.2 (0.23)	6.94 (0.75)

[a] Die T-ROESY-Experimente (350 ms Mischungszeit) wurden durchgeführt, um die Hartmann-Hahn-Effekte zu minimieren. T. L. Hwang, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3157–3158. [b] Alle Konformere wurden berücksichtigt. [c] ROEs berechnet für die Konformere **II** und **III**. [d] Die Zahl in Klammern gibt das Verhältnis zwischen ROEs und H1'/H2' ROE wieder.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Maltoseeinheit im Glycophan **2** relativ beweglich ist und daß Temperatur und Lösungsmittel in Verbindung mit definierten Zucker/Aren Wechselwirkungen das Konformerengleichgewicht dieser Verbindung beeinflussen. Cyclodextrine einerseits und die Glycophane **1** und **2** andererseits sind gute Beispiele für die Präsentation des gleichen Disaccharids in unterschiedlichen Konformationen. Darauf folgt, daß die Maltoseeinheiten in diesen drei Verbindungen auch unterschiedliche Konformationsentropien haben sollten. Dies wiederum könnte die Thermodynamik bei der Bindung^[5] dieser Maltosehaltigen Verbindungen an einen Rezeptor, z. B. das Maltose-bindende Protein, beeinflussen.

Eingegangen am 27. Juni,
veränderte Fassung am 23. September 1997 [Z10609]

Stichwörter: Glycophane · Kohlenhydrate · Molekulare Erkennung · Moleküldynamik-Simulationen · NMR-Spektroskopie

- [1] W. I. Weis, K. Drickamer, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, 65, 360–473, zit. Lit.
- [2] a) J. C. Spurlino, L. E. Rodseth, F. A. Quijcho, *J. Mol. Biol.* **1992**, 226, 15–22; b) J. L. Asensio, F. J. Cañada, M. Bruix, A. Rodríguez-Romero, J. Jiménez-Barbero, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 230, 621–633.
- [3] a) R. J. Woods, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, 5, 591–598, zit. Lit.; b) T. Peters, B. M. Pinto, *ibid.* **1996**, 6, 710–720, zit. Lit.
- [4] R. U. Lemieux, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 29, 373–380.
- [5] J. P. Carver, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 763–770.
- [6] J. M. Coterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10066–10076.
- [7] J. Jimenez-Barbero, E. Junquera, M. Martin-Pastor, S. Sharma, C. Vicent, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11198–11204.
- [8] a) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kato, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10307–10313; b) B.-L. Poh, Ch. M. Tan, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9581–9592.
- [9] J. C. Morales, S. Penadés, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5011–5014.
- [10] a) M. E. Gress, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33 2490–2495; b) K. Lindner, W. Saenger, *ibid.* **1982**, 38, 203–210.
- [11] Es wurde das MM3*-Kraftfeld-Verfahren und das GB/SA-Solvationsmodell, wie in MACROMODEL Vers. 4.5 eingebunden, verwendet. Eine der Esterbindungen wurde als die Ringschlußbindung ausgewählt. Für die Startgeometrie wurden für die glycosidischen Torsionswinkel ϕ/ψ Minimalwerte von $-3^\circ/-30^\circ$ und für Φ_a/Ψ_a die Werte $-60^\circ/-180^\circ$ festgelegt. Die Hydroxymethylgruppe in Position 5' von **2** wurde *gt* gesetzt, wie durch $J_{5/6R} = 10.2$ Hz und $J_{5/6S} < 1$ Hz angezeigt wird. Weitere Einzelheiten zu den Berechnungen siehe Lit. [7].
- [12] a) A. S. Shashkov, G. M. Lipkind, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* **1986**, 147, 175–182; b) S. N. Ha, L. J. Madsen, J. W. Brady, *Biopolymers* **1988**, 27, 1927–1952; c) V. Tran, A. Buleon, A. Imberty, S. Perez, *ibid.* **1989**, 28, 679–690; d) T. Peters, B. Meyer, R. Stuike-Prill, R. Somorjai, J.-R. Brisson, *Carbohydr. Res.* **1993**, 238, 49–73; e) K.-H. Ott, B. Meyer, *ibid.* **1996**, 281, 11–34.
- [13] J. L. Asensio, J. Jiménez-Barbero, *Biopolymers* **1995**, 35, 55–73. Die ROESY-Spektren wurden unter Annahme isotroper Bewegung und externer Relaxation von 0.1 s^{-1} berechnet. Ein τ_c -Wert von 0.27 ns wurde verwendet, um die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen (Varian Unity 500) und berechneten ROEs zu erzielen.

Molekulare Magnete mit T_c -Werten über 100 K und Koerzitivfeldern bis zu 6500 Oe: Synthesen von $[M^{\text{II}}(\text{tcne})_2] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$)**

Jie Zhang, Jürgen Ensling, Vadim Ksenofontov, Philipp Gütlich, Arthur J. Epstein und Joel S. Miller*

Molekulare Magnete mit Spins, die an organischen Radikalen lokalisiert sind, werden derzeit mit wachsendem Interesse interdisziplinär untersucht.^[1, 2] Zur Stabilisierung von molekularen Magneten haben sich zwei Arten organischer Radikale als besonders effizient erwiesen, die starke Elektronen-acceptoren sind: Tetracyanethen (TCNE) und Dinitroxide. Mit diesen konnten unterschiedliche Arten^[2] von molekularen Magneten hergestellt werden – Metallocene und Manganoporphyrin-Elektronentransfer-Salze von TCNE ($[\text{FeCp}_2]^+[\text{TCNE}]^-$, $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$; $[\text{Mn}(\text{tpp})]^+[\text{TCNE}]^-$, $\text{H}_2\text{TPP} = \text{meso-Tetraphenylporphyrin}$) sowie $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ -Dinitroxidaddukte ($\text{hfac} = \text{Hexafluoracetylacetonat}$) mit $(\text{Me}_2\text{C}_2)_2(\text{NO})_2\text{CR}$ ($R = \text{Me, Et, } i\text{Pr}$), $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y\text{Solvens}$ ^[3, 4] und auch einige Dinitroxide. Im Unterschied zu den anderen Arten von molekularen Magneten gibt es von den bei Raumtemperatur magnetischen Verbindungen nur eine: $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y\text{Solvens}$; wegen der hohen Ordnungstemperatur ($T_c \approx 400\text{ K}$) und der unbekannten Struktur müssen noch weitere Verbindungen dieser Stoffklasse zum Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Wir beschreiben hier die Herstellung und vorläufige Ergebnisse der Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von $[\text{M}(\text{tcne})_2] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [$M = \text{Fe}$ (**1**), Mn (**2**), Co (**3**), Ni (**4**)].

1 wird durch Reaktion von Eisen(II)-iodid,^[5] das in Form des MeCN-Solvats verwendet wurde, und TCNE hergestellt. Beide Reaktanten werden in CH_2Cl_2 gelöst, und beim Mischen fällt schnell das Produkt aus. Nach Waschen mit CH_2Cl_2 wird die Verbindung im Vakuum bei 30°C 14 Stunden getrocknet.^[6] Das IR-Spektrum von **1** enthält drei scharfe ν_{CN} -Banden bei 2221 (m), 2277 (s) und 2174 cm^{-1} (s) (Tabelle 1), deren Breiten von den Synthesestufen und anderen Bedingungen abhängen könnten^[6] und deren Lagen mit denen koordinierter TCNE^{•-}-Ionen in Einklang sind. Sie ähneln den ν_{CN} -Banden von $[\text{V}(\text{tcne})_x] \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$, sind aber schärfer und treten bei höheren Energien auf. Im Unterschied

[*] Prof. J. S. Miller, J. Zhang
Department of Chemistry, University of Utah
315 S. 1400 E. RM Dock, Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)
Telefax: Int. + 801/581-8433
E-mail: jsmiller@chemistry.utah.edu
J. Ensling, V. Ksenofontov, Prof. P. Gütlich
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Staudingerweg 9, D-55099 Mainz
Prof. A. J. Epstein
Department of Physics, The Ohio State University
Columbus, OH 43210-1106 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (Grant DE-FG03-93ER45504) und vom ACS-PRF (Grant 30722-AC5) gefördert. Die Autoren danken Prof. E. Coronado (Universidad de Valencia) sowie Dr. C. M. Wynn und M. Girtu (The Ohio State University) für hilfreiche Diskussionen.