

(270 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.43$ (s, 6 H; NCH_3), 3.60 (s, 3 H; NCH_3), 6.39, 6.70 (AB, $^3J_{\text{AB}} = 2.1$ Hz, 2 H; $\text{CH}=\text{CH}$), 6.98 und 7.35 ((AB)₂, $^3J_{\text{AB}} = 2.0$ Hz, 4 H; $\text{CH}=\text{CH}$), 7.25 – 7.35 und 7.55 – 7.61 (2 m, 15 H; C_6H_5); ^{13}C -NMR (68 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 206.5$ (RuCO), 170.5, 170.4 (CS), 138.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz; C1 (C_6H_5)), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz; C2, C6 (C_6H_5)), 128.4 (C4 (C_6H_5)), 127.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.9$ Hz; C3, C5 (C_6H_5)), 122.0 (2 C), 119.2 (1 C), 116.3 (2 C), 113.7 (1 C; $\text{CH}=\text{CH}$), 34.2 (1 C; NCH_3), 33.7 (2 C; NCH_3); ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 25 °C, BF_3OEt_2): $\delta = 17.1$; $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (109 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 85proz H_3PO_4): $\delta = 26.6$ (br.s); FAB-MS: m/z (%): 743 (4) [M^+], 714 (3) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 452 (19) [$\text{M}^+ - \text{COPPh}_3$]. Der aus Chloroform als Bis-Solvat kristallisierte Komplex wurde ebenfalls röntgenographisch charakterisiert.^[7]

Eingegangen am 22. März 1999 [Z13198]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759 – 2761

Stichwörter:

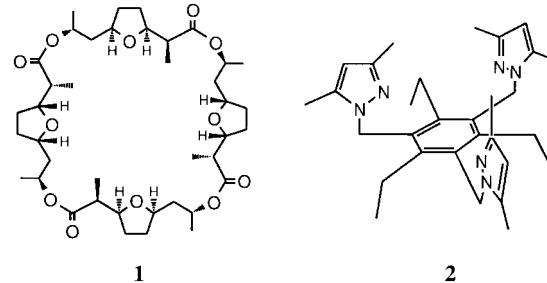
Bor • Boratrane • N-Liganden • Ruthenium

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [2] H. C. Brown, E. A. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2808.
- [3] A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, C35; N. W. Alcock, A. F. Hill, R. P. Mellings, *Organometallics* **1991**, *10*, 3898.
- [4] J. C. Cannadine, A. L. Hector, A. F. Hill, *Organometallics* **1992**, *11*, 2323; J. C. Cannadine, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1996**, *15*, 5409.
- [5] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975.
- [6] K. J. Harlow, A. F. Hill, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **1998**, *17*, 1916.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{OBPS}_3\text{Ru} \cdot 2\text{CHCl}_3$, $M_r = 980.4$, gelbe Blöcke, $0.93 \times 0.77 \times 0.53$ mm³, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$ (Nr. 2), $a = 11.932(1)$, $b = 13.329(3)$, $c = 14.484(2)$ Å, $\alpha = 68.75(1)$, $\beta = 74.55(1)$, $\gamma = 81.67(1)$ °, $V = 2066.3(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.576$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.94$ cm⁻¹, $F(000) = 988$, $T = 293$ K; Siemens-P4/PC-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung, ω -Scans, 7128 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und die Nichtwasserstoffatome des Komplexes sowie die Nichtwasserstoffatome der fehlgeordneten Chloroformmoleküle in den häufigsten Besetzungen wurden anisotrop mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen F^2 zu $R_1 = 0.049$, $wR_2 = 0.113$ (für 5475 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$) und $2\theta \leq 50$ ° und 453 Parameter verfeinert (alle anderen isotrop). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116432“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685.
- [9] G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 2291; G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 5499; C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **1998**, *17*, 4869.
- [10] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415.
- [11] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702.
- [12] I. D. Burns, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1998**, *17*, 1552.

Ein rationaler Ansatz zur selektiven Erkennung von NH_4^+ gegenüber K^+ **

Jik Chin,* Christian Walsdorff, Brent Stranix, Jinho Oh, Hyun Jei Chung, Su-Moon Park* und Kimoon Kim*

Im Laufe der vergangenen Jahrzehnte bestand ein beträchtliches Interesse an der Entwicklung von NH_4^+ -Rezeptoren. In der klinischen Analyse und in der Umweltchemie können Rezeptoren dieser Art als Sensoren eingesetzt werden.^[1] Beispielsweise lässt sich die Konzentration von Harnstoff oder Creatinin in biologischen Proben indirekt über die Messung der Menge von NH_4^+ , das bei der enzymatisch katalysierten Hydrolyse der Substrate frei wird, bestimmen. Diese Rezeptoren sind auch bei der Bestimmung der NH_4^+ - oder Ammoniak-Konzentration im Trinkwasser und in der Luft nützlich. Einer der wirkungsvollsten NH_4^+ -Rezeptoren ist Nonactin **1**, ein natürliches Antibiotikum, das gegenwärtig für Ionen-selektive Elektroden (ISE) kommerziell genutzt wird.^[1, 2] Ein schwerwiegender Mangel von Nonactin liegt jedoch darin, daß es nur etwa zehnmal fester an NH_4^+ - als an K^+ -Ionen bindet. In ähnlicher Weise weisen Kronenether nur eine geringe oder gar keine Selektivität für die Bindung von NH_4^+ gegenüber K^+ auf.^[3] Wir berichten hier über den rational entworfenen Rezeptor **2**, der mit hoher Selektivität NH_4^+ anstelle von K^+ bindet.



- [*] Prof. K. Kim, Dr. C. Walsdorff, J. Oh
National Creative Research Initiative Center
for Smart Supramolecules
and
Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology (Postech)
San 31 Hyojadong, Pohang 790-784 (Republik Korea)
Fax: (+82) 562-279-8129
E-mail: kkim@postech.ac.kr
Prof. S.-M. Park, H. J. Chung
Department of Chemistry
Pohang University of Science and Technology
San 31 Hyojadong, Pohang 790-784 (Republik Korea)
Fax: (+82) 562-279-8129
E-mail: smpark@postech.ac.kr
Prof. J. Chin, Dr. B. Stranix
Department of Chemistry
McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)
Fax: (+1) 514-398-3797
E-mail: chin@musica.mcgill.ca

- [**] Diese Arbeit wurde durch das Creative Research Initiative Program des koreanischen Ministry of Science and Technology, von der Korea Science and Engineering Foundation (96-051-05-01-3) und vom National Science and Engineering Council of Canada gefördert. Die Zusammenarbeit an diesem Projekt begann während des Forschungsaufenthalts von J. C. am Center for Biofunctional Molecules, Postech.

Der Hauptgrund dafür, daß es schwierig war, Rezeptoren zu konstruieren, die mit hoher Selektivität NH_4^+ anstelle von K^+ binden, ist der, daß diese beiden Kationen eine sehr ähnliche Größe haben. Deutliche unterscheiden sich NH_4^+ und K^+ allerdings in bezug auf ihre Symmetrie. K^+ hat eine geschlossene Valenzelektronenschale mit einer sphärischen Symmetrie und bevorzugt ionische Bindungen mit Koordinationszahlen von sechs oder höher. Dagegen weist NH_4^+ tetraedrische Symmetrie auf und kann zusätzlich zu den ionischen Wechselwirkungen vier spezifisch ausgerichtete Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Unser Ziel bestand somit darin, einen Rezeptor zu entwickeln, dessen freie Elektronenpaare in der Weise starr angeordnet sind, daß sie eine zur Bindung von NH_4^+ über Wasserstoffbrückenbindungen geeignete Struktur aufweisen.^[4] Wir vermieden hierbei die Einführung zusätzlicher funktioneller Gruppen, die NH_4^+ durch Dipol-Wechselwirkungen stabilisieren und dadurch möglicherweise die Selektivität verringern könnten.

Kraftfeldrechnungen^[5] zeigten, daß die drei Imin-Stickstoffatome von **2** mit $\text{N}_\text{R} \cdots \text{N}_\text{A}$ -Abständen von ca. 3 Å und $\text{N}_\text{R} \cdots \text{N}_\text{A} \cdots \text{N}_\text{R}$ -Winkeln von ca. 110° (wobei N_R ein Imin-Stickstoffatom des Rezeptors und N_A das NH_4^+ -Stickstoffatom ist) eine ideale Anordnung für Wasserstoffbrückenbindungen mit NH_4^+ aufweisen. Während dieser zu erwartende Bißwinkel für die Bindung von NH_4^+ perfekt ist, ist der Wert von 110° zu groß, um höhere Koordinationszahlen für Metall-Ionen wie K^+ zu begünstigen; für Metall-Ionen mit einem kleineren Radius ist der Bißabstand (3 Å) zu groß.^[6] Erwartungsgemäß sollten die drei Ethylgruppen von **2** infolge von sterischen Wechselwirkungen dazu beitragen, daß die drei Pyrazolringe auf derselben Seite des Benzolrings ausgerichtet werden (und *ababab*-Strukturen bilden).^[7] Die drei Methylgruppen in 5-Stellung der Pyrazolringe sollten die Imin-Stickstoffatome so orientieren, daß ihre Anordnung zur Bindung an NH_4^+ geeignet ist; die drei Methylgruppen in 3-Stellung der Pyrazolringe dienen dazu, etwaige weitere Liganden an der Koordination von K^+ zu hindern.

Abbildungen 1 und 2 zeigen die Kristallstrukturen von **2** bzw. seines $\text{NH}_4^+ \cdot \text{PF}_6^-$ -Komplexes **3**.^[8] Die Struktur von **2** zeigt,

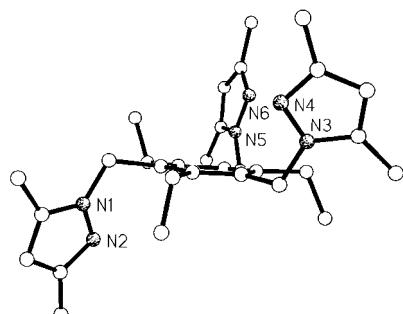


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle mit enantiomeren Konformationen, die durch eine nahezu nichtkristallographische Inversionssymmetrie miteinander in Beziehung stehen. Nur eine von ihnen ist dargestellt.

dass nicht alle drei Pyrazolgruppen auf derselben Seite des Benzolrings liegen. Übereinstimmend mit der Festkörperstruktur zeigen bei niedriger Temperatur in CD_2Cl_2 aufge-

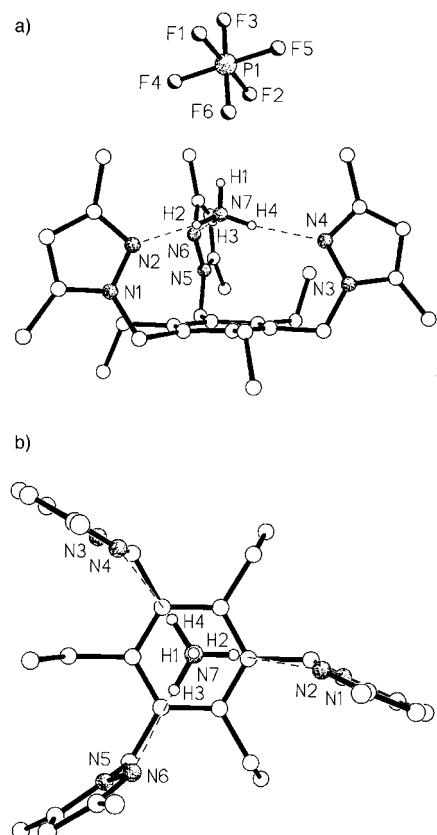


Abbildung 2. a) Seitenansicht von und b) Draufsicht auf die Struktur von **3** im Kristall. Außer den vier NH_4^+ -Wasserstoffatomen, die in der Differenz-Fourier-Dichtekarte lokalisiert wurden und ohne Einschränkungen verfeinert wurden, sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. In b) ist das PF_6^- -Anion nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N2···N7 2.949(4), N4···N7 3.001(4), N6···N7 3.053(4), P6···N7 3.031(4); N2-N7-N4 125.2(3), N2-N7-N6 105.8(1), N4-N7-N6 111.9(1).

nommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2**, daß der Rezeptor auch in Lösung nicht C_3 -symmetrisch ist.^[9] Möglicherweise verhindert die Abstoßung der drei freien Elektronenpaare der Pyrazol-Imin-Stickstoffatome untereinander die Bildung der oben erwähnten *ababab*-Struktur. Jedoch befinden sich alle drei Pyrazolringe von **3** auf derselben Seite des Benzolrings und sind, wie vorhergesagt, über H-Brücken an NH_4^+ gebunden. Zusätzlich befindet sich das Gegenion PF_6^- nahe am NH_4^+ -Ion (der Abstand $\text{N}_\text{A} \cdots \text{F}6$ beträgt ca. 3.0 Å). Die $\text{N}_\text{R} \cdots \text{N}_\text{A}$ -Abstände liegen bei **3** im Bereich von 2.95 bis 3.05 Å, was für über H-Brücken gebundene N-H-N-Einheiten charakteristisch ist.^[10] Die Werte der $\text{N}_\text{R} \cdots \text{N}_\text{A} \cdots \text{N}_\text{R}$ -Winkel liegen bei **3** im Bereich von 105 bis 125°, was mit den Ergebnissen der Kraftfeldrechnung gut übereinstimmt. Aus den Kristallstrukturen ist klar erkennbar, daß NH_4^+ und die Rezeptoren ausgezeichnet zueinander passen und keine größeren Deformationen vorliegen (Abbildung 1).^[11]

Abbildung 3 zeigt, daß eine ISE auf Basis des Rezeptors **2** mit hoher Selektivität NH_4^+ anstelle von K^+ bindet ($\lg K_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+} = -2.6$).^[12] Die Gleichgewichtskonstante für die Bindung von NH_4^+ an **2** ($1.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$), die mit der Extraktionsmethode^[3] ermittelt wurde, paßt gut zu diesen Daten und ist um über zwei Zehnerpotenzen größer als die für die Bindung von K^+ an **2** ($8.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$). Die Selektivität der

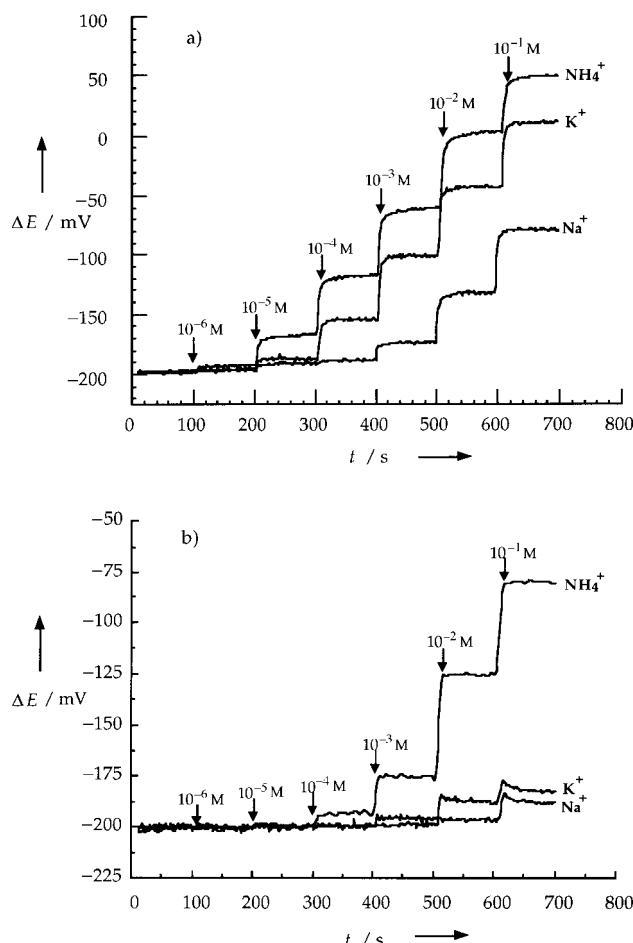


Abbildung 3. Verhalten der ISEs gegenüber NH_4^+ , Na^+ und K^+ . a) ISE auf der Basis von **1**. b) ISE auf der Basis von **2**.

Elektrode für NH_4^+ anstelle von Na^+ ist sogar noch größer ($\lg K_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+} = -2.8$).^[13] Im Vergleich dazu ist eine ISE auf Nonactin-Basis, die auf dieselbe Weise hergestellt wurde wie die ISE auf der Basis von **2**, bezüglich der Bindung von NH_4^+ gegenüber der von K^+ nur ca. zehnmal selektiver ($\lg K_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+} = -1.0$, $\lg K_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+} = -2.6$).^[14]

Experimentelles

2: 3,5-Dimethylpyrazol wird in THF gelöst, mit festem NaH deprotoniert und dann mit 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol umgesetzt.^[15] Die Mischung wird in Wasser gegeben und mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wird mit Natronlauge gewaschen, das Lösungsmittel abgedampft, und der Rückstand ergibt bei der Umkristallisation aus Ethanol in 73 % Ausbeute **2** in Form von farblosen Kristallen. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6$: C 74.03, H 8.70, N 17.27; gef.: C 73.79, H 8.71, N 17.04; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.86$ (t, 9H; Me), 2.14 (s, 9H; Me), 2.15 (s, 9H; Me), 2.77 (q, 6H; CH_2), 5.18 (s, 6H; CH_2), 5.76 (s, 3H; Pyrazol-4-yl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 11.85$, 13.75, 15.09, 24.12, 47.59, 106.03, 130.83, 139.85, 145.62, 147.38.

3: Farblose Kristalle von $[\mathbf{2} \cdot \text{NH}_4]\text{PF}_6$ **3** wurden durch das Umkristallisieren stöchiometrischer Mengen von **2** und NH_4PF_6 aus heißem Ethanol in 70 % Ausbeute erhalten. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_7\text{P}$: C 55.46, H 7.14, N 15.09; gef.: C 55.83, H 7.26, N 15.29; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.11$ (t, 9H; Me), 2.11 (s, 9H; Me), 2.38 (s, 9H; Me), 2.47 (q, 6H; CH_2), 5.05 (s, 6H; CH_2), 5.85 (s, 3H; Pyrazol-4-yl-H), 6.79 (breites Signal, 3 oder 4H; NH_4).

Eingegangen am 18. März 1999 [Z13183]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2756–2759

Stichwörter: Ammonium-Ionen · Elektroden · Kationen · Rezeptoren

- [1] P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1593–1687.
- [2] M. Dobler in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 276–313.
- [3] S. S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6398–6405.
- [4] Die Kation- π -Wechselwirkung zwischen dem Benzolring des Rezeptors und NH_4^+ könnte ebenfalls zur gesamten Bindungsenergie beitragen. Jedoch wird dies keinen Einfluß auf die Selektivität haben. Die experimentell ermittelten ΔH° -Werte für die Komplexierung von K^+ und NH_4^+ durch einen Benzolring betragen –19.2 bzw. –19.3 kcal mol^{–1}; J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814–1820; C. A. Deakyne, M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 474–479.
- [5] Die energieminiimierte Konformation des an NH_4^+ gebundenen Rezeptors wurde durch Kraftfeldrechnungen mit dem Programm Quantum Cache (Version 3.11) der Oxford Molecular Group erhalten. Vorläufige Ab-initio-Rechnungen zeigen auch, daß die Struktur mit der niedrigsten Energie gut mit derjenigen übereinstimmt, die durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wird.
- [6] Tris(pyrazol-1-ylmethyl)benzole sind in der Koordinationschemie untersucht worden. Übereinstimmend mit unserer Argumentation treten sie nicht als dreizähnige Liganden eines einzelnen Metallzentrums auf, sondern neigen eher dazu, mehrere Metallzentren zu verbrücken: a) W.-K. Chang, S.-C. Sheu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-I. Ho, Y.-C. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 687–694; b) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541–542. Eine Ausnahme findet man bei einem Rutheniumkomplex, in dem das Metallzentrum η^6 -artig an den Benzolring gebunden ist und darüber hinaus durch die drei Pyrazolyl-Stickstoffatome koordiniert wird. Der Benzolring ist deformiert, und die Pyrazolylmethyl-Einheiten sind nach innen gebogen: c) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2818–2820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2655–2657. Allerdings erwartet man einen derartigen Bindungsmodus für Alkalimetalle kaum.
- [7] D. J. Iverson, G. Hunter, J. F. Blount, J. R. Damewood, Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6073–6083; für andere interessante Beispiele siehe: T. D. P. Stack, J. A. Weigel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3745–3760; C. Walsdorff, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1857–1861; C. Walsdorff, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1997**, 1931–1932; Z. Hou, T. D. P. Stack, C. J. Sunderland, K. N. Raymond, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 341–355; A. Metzger, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 911–914, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 862–865; A. P. Bisson, V. M. Lynch, M.-C. K. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435–2437, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2340–2342; B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2861–2863, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2752–2755; T. Szabo, B. M. O’Leary, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3606–3609, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3410–3413; C. Walsdorff, S. Park, J. Kim, J. Heo, K.-M. Park, J. Oh, K. Kim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 923–929.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6$, $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm, $M_r = 486.70$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 11.2859(2)$, $b = 20.8673(4)$, $c = 24.1688(5)$ Å, $\beta = 97.303(1)$, $V = 5645.7(2)$ Å³, $Z = 8$, $T = 296$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.145$ g cm^{–3}, Siemens-SMART-CCCD-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, 11 730 Reflexe gemessen, davon 5567 unabhängige, $R_1 = 0.0592$, $wR_2 = 0.1525$ [$I > 2\sigma(I)$], $R_1 = 0.0732$, $wR_2 = 0.1697$ (alle Daten), GOF = 1.105. Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_7\text{P}$, $0.7 \times 0.3 \times 0.3$ mm, $M_r = 649.71$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.927(4)$, $b = 11.302(3)$, $c = 15.464(4)$ Å, $\alpha = 95.27$, $\beta = 95.99(3)$, $\gamma = 112.66(3)$ °, $V = 1734.5(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.244$ g cm^{–3}, 5198 unabhängige Reflexe, $R_1 = 0.0631$, $wR_2 = 0.1709$ [$I > 2\sigma(I)$], $R_1 = 0.0729$, $wR_2 = 0.1822$ (alle Daten), GOF = 1.062. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-115195 (**2**) und CCDC-115196 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos

- bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Beispielsweise sind die ^1H -NMR-Signale der drei Methylgruppen ($\delta = 0.8$; t, 9H) der Ethylgruppen von **2** bei 297 K einander äquivalent. Jedoch spaltet sich dieses Signal bei 180 K in zwei Signale auf ($\delta = 1.2$; br., 3H; $\delta = 0.3$; br., 6H).
- [10] L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1363–1366.
- [11] Wir erwarteten, daß die drei Ethylgruppen von Ammonium-gebundenem **2** von den drei Pyrazolylgruppen abgewandt sind. Es scheint, daß die Kristallpackung zweier Moleküle des Komplexes innerhalb der Einheitszelle eine der Ethylgruppen dazu zwingt, sich in Richtung der Pyrazolringe auszurichten: C. Walsdorff, K.-M. Park, J. Oh, K. Kim, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 108–110.
- [12] Die Ionen-selektiven Membranen wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung von 1 Gew.-% Ionophor, 33 Gew.-% Polyvinylchlorid und 66 Gew.-% Bis(2-ethylhexyl)adipat in THF hergestellt. Die Standardzelle der ISE wurde mit einer 0.10M NH_4Cl -Lösung gefüllt und mit einem AgCl-beschichteten Silberdraht versehen. Die Selektivitätskonstanten für jede Elektrode wurden mit der Zweilösungen-Methode bei einer NH_4^+ -Konzentration von 0.010M (pH 7.2, 0.10M Tris-Puffer) ermittelt: Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *67*, 507–518.
- [13] Es wurde über einen elegant konstruierten Kryptanden berichtet, der hochempfindlich und -selektiv NH_4^+ bindet. Der Kryptand ist jedoch viel zu basisch (basischer als Ammoniak) und hydrophil, um für eine ISE eingesetzt werden zu können: E. Graf, J.-P. Kintzinger, J.-M. Lehn, J. LeMoigne, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1672–1678.
- [14] Allerdings bindet Nonactin stärker an NH_4^+ als **2**.
- [15] 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol wurde nach einer bekannten Vorschrift hergestellt: C. Walsdorff, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Res. (S)* **1996**, 282–283, *J. Chem. Res. (M)* **1996**, 1601–1618.

DNA verhält sich nach ionisierender Bestrahlung wie ein Isolator und nicht wie ein „molekularer Draht“^{**}

Michael G. Debije, Michael T. Milano und William A. Bernhard*

Das Verständnis von Elektronen- und Lochtransport in Polynukleotiden ist eine wichtige Voraussetzung für die Vorhersage von biologischen Auswirkungen ionisierender Strahlung auf DNA. Diese Prozesse sind biologisch relevant, da ungefähr 50% des Folgeschadens durch direkte Ereignisse,^[1] d.h. durch Abgabe eines Elektrons (\rightarrow Löcher) oder dessen Aufnahme im DNA-Molekül selbst^[2] oder aber durch

[*] Prof. W. A. Bernhard, M. G. Debije, M. T. Milano
Department of Biochemistry and Biophysics
University of Rochester
Rochester, NY 14642 (USA)
Fax: (+1) 716-275-6007
E-mail: william_bernhard@urmc.rochester.edu

[**] Wir danken Loren Williams und Gary Hu für die Kristalle von d(CGATCG):Anthacyclin, Tom Colby und Michael Strickler für die Hilfe bei der Bestätigung der Kristallstrukturen, Yurii Razskazovskii für hilfreiche Diskussionen sowie Kermit R. Mercer für technische Unterstützung. Diese Arbeit wurde vom National Cancer Institute, DHHS, gefördert (PHS Grant 2-R01-CA32546). Für den Inhalt dieser Veröffentlichung sind allein die Autoren verantwortlich; er stellt nicht die offiziellen Ansichten des National Cancer Institute dar.

schnellen Loch- und Elektronentransfer vom Lösungsmittel auf die DNA, verursacht werden.^[3] Transferprozesse sind chemisch relevant, da die Verteilung der Schäden, die durch die DNA-Reparaturenzyme behoben werden müssen, von Elektronentransferprozessen abhängt, die im Bruchteil einer Sekunde nach der Energieaufnahme ablaufen. Während der letzten vierzig Jahre haben Wissenschaftler, die sich mit der Strahlenwirkung auf DNA befaßten, besonders auch die Leitfähigkeit der DNA untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten, auf die weiter unten eingegangen wird, deuten ziemlich stark darauf hin, daß sich die DNA nicht wie ein „molekularer Draht“, sondern wie ein Isolator verhält.

Eine Reihe von photochemischen Untersuchungen des Elektronentransports hat in den letzten Jahren die Ansicht entstehen lassen, daß die DNA Eigenschaften eines „molekularen Drahtes“ besitzen könnte. 1993 kamen Murphy et al. zu dem Schluß, daß die Elektronenübertragung über eine große Distanz (> 4.0 nm) und schnell ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$) erfolgt.^[4] Auch in folgenden Untersuchungen^[4] wurde die Abhängigkeit der Elektronentransfersgeschwindigkeit von der zu überbrückenden Distanz als relativ gering eingestuft; d.h., der Exponentialfaktor β ^[5] beträgt ca. 0.2 \AA^{-1} . Dieser äußerst niedrige β -Wert wurde auf die erhöhte Elektronen- und Lochmobilität durch „ π -Elektronen-Wege“ entlang der gestapelten Basen zurückgeführt. Andere photochemische Experimente führten zu viel höheren β -Werten. Meade et al. erhielten $\beta \approx 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ für den Elektronentransport,^[6] während Lewis et al. für den Lochtransport $\beta \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelten.^[7] Es wird zur Zeit intensiv diskutiert, über welche Entfernung, mit welcher Geschwindigkeit und nach welchem Mechanismus der Elektronentransport in DNA abläuft.^[8–11]

Bei diesen Diskussionen fehlt die Auseinandersetzung mit früheren, größtenteils aus der Strahlenforschung stammenden Befunden, die schwer mit ungewöhnlich hohen Elektronentransfersgeschwindigkeiten über große Entfernungen in Einklang zu bringen sind (d.h. einem β -Wert, der um eine Größenordnung kleiner ist als 1.0 \AA^{-1}). Dies ist teilweise darauf zurückzuführen, daß der Mechanismus des Elektronentransfers in DNA möglicherweise von der Methode abhängen könnte, mit der die Elektronen und Löcher erzeugt werden. Durch elektronische Anregung induzierte chemische Prozesse unterscheiden sich oft von denen, die durch ionisierende Strahlung ausgelöst werden. Elektronen- und Lochmobilität in ausgedehnten Basenstapeln sollten unabhängig von der Quelle der Elektronen und Löcher zur DNA-Leitfähigkeit beitragen, obgleich verschiedene Artefakte existieren, die eine gegenteilige Interpretation vortäuschen. Die Feststellung, daß Elektronen und Löcher durch die Basenstapel des DNA-Doppelstrangs wandern, steht hier nicht zur Debatte; dies wurde schon vor Jahrzehnten bewiesen.^[12, 13]

Wir berichten hier, daß die DNA bei 4 K sowohl Löcher als auch Elektronen sehr effizient einfängt. Da die Ausbeute der eingefangenen Ladungen von der Konkurrenz zwischen Elektron-Loch-Rekombination und Ablfangreaktionen abhängt, wird sie auch durch die Elektronentransfersgeschwindigkeit und Übertragungsdistanz beeinflußt. Erfolgt der Ladungstransport über große Entfernungen sehr schnell, werden wenige Radikale eingefangen. Murphy et al. leiteten