

## Bestimmung der Oberflächenmorphologie von Triacontyl-Trennphasen über Spindiffusions-Festkörper-NMR-Untersuchungen\*\*

Martin Raitza, Jürgen Wegmann, Stefan Bachmann und Klaus Albert\*

Die detaillierte Charakterisierung der molekularen Erkennungsstrukturen stellt eine wesentliche Voraussetzung für die Weiterentwicklung von neuen Materialien für spezifische Anwendungen in der Katalyse, in der Sensortechnologie sowie zur Analytik von Stoffgemischen dar.

Zur effizienten Auf trennung komplexer Substanzgemische mit Hilfe der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) werden hochselektive Trennphasen<sup>[1]</sup> benötigt, deren gezielte Entwicklung (maßgeschneiderte Synthese) und Optimierung ohne ein umfangreiches Wissen über die Oberflächenstruktur der Materialien und ein Detailverständnis der Struktur- und der Dynamikeigenschaften der Trennphase nicht möglich ist. Für Routineanwendungen in der HPLC haben sich Umkehrphasen<sup>[2]</sup> bewährt, die durch Umsetzung von Kieselgel mit *n*-Alkylsilanen (z.B. *n*-Octadecylsilan) hergestellt werden. Zur Auf trennung von Stereoisomeren (z.B.  $\beta$ -Carotinstereo isomeren) weisen Umkehrphasen mit Triacontylketten eine extrem hohe Formerkennung auf.<sup>[3–5]</sup> Für die Charakterisierung derartiger amorpher Verbindungen ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie von großer Bedeutung und liefert durch eine Vielzahl an verfügbaren Experimenten ausführliche Informationen über Struktur und Dynamik dieser Materialien.

Umkehrphasen mit hoher Formerkennung können durch Lösungspolymerisation hergestellt werden, wobei bei der Umsetzung des Kieselgels mit *n*-Alkylsilanen eine definierte Menge an Wasser zugegeben wird. In  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Untersuchungen dieser Materialien ergeben sich zwei Signale für die Methyleneneinheiten der Alkylkette, die zum einen Domänen mit ausschließlich all-trans- und zum anderen Domänen mit vorwiegend gauche-Konformationen zuzuordnen sind. Zahlreiche Untersuchungen an selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) ergaben, dass die beobachtete Signalaufspaltung bei verschiedenen *n*-alkylmodifizierten anorganischen Oxiden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ ) ebenso auftritt.<sup>[6–9]</sup> Über die Größe, Ausdehnung und Anordnung dieser Domänen konnten bisher keine Aussagen getroffen werden, obwohl eben diese für die Selektivität der chromatographischen Trennung verantwortlich sind.<sup>[4, 10–16]</sup> Insbesondere blieb die Frage offen, wie die Domänen angeordnet sind; ob also eine laterale Verteilung mit Inselstrukturen entlang der Kieselgeloberfläche oder ein

Mobilitätsgradient entlang der Alkylketten mit Schichten parallel zur Kieselgeloberfläche auftritt.

Die Beantwortung dieser Frage gelingt über die Durchführung von Spindiffusions-Festkörper-NMR-Messungen. Diese Experimente eignen sich insbesondere zur Bestimmung der Homogenität von Polymeren und wurden bislang hauptsächlich zur Beschreibung der Phasenstruktur von organischen Polymeren herangezogen.<sup>[17–19]</sup> Darüber hinaus können Aussagen über die Verteilung bzw. Größenverhältnisse von Domänen unterschiedlicher Mobilität in den Größenordnungen von ca. 5 bis 2000 Å gemacht werden. Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 1<sup>[18]</sup> veranschaulicht. Im oberen Teil

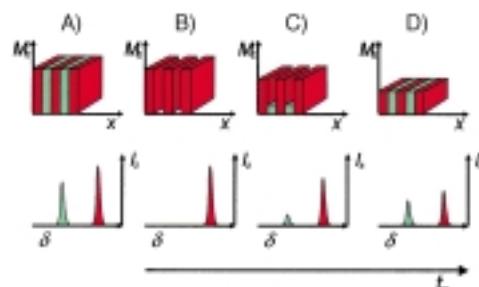


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Prinzips des Spindiffusions-Experimentes. Oben: Probenmagnetisierung, unten: NMR-Spektren; rot: mobil, grün: starr; A–B: Selektion, B–D: Spindiffusion;  $t_m$ : Mischzeit.

der Abbildung ist die Magnetisierung der Probe dargestellt, während im unteren Teil die resultierenden NMR-Spektren zu sehen sind. Die Messprobe besteht aus zwei Bereichen mit unterschiedlicher Mobilität, die durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet sind (rot: mobil, grün: starr).

Zu Beginn des NMR-Experimentes befindet sich die Probe im Zustand A, in dem die Magnetisierung auf beide Bereiche verteilt ist, sodass von beiden Bereichen NMR-Signale registriert werden. Anschließend wird, bedingt durch unterschiedliche Relaxationszeiten, eine Selektion durchgeführt.<sup>[20, 21]</sup> Dadurch hat im Zustand B nur noch eine der beiden Probenkomponenten eine nennenswerte Magnetisierung, die im NMR-Spektrum registriert wird. Vom Zustand B an beginnt die Spindiffusion, d.h., die Magnetisierung wird durch dipolare Wechselwirkungen auf Nachbarkerne übertragen und beginnt auf diese Weise zu diffundieren. Die Magnetisierung der mobilen Komponente nimmt dabei während dieser Diffusions-Mischzeit  $t_m$  ab, während die Magnetisierung der starren, nicht selektierten Komponente wieder anwächst. Im NMR-Spektrum wird die Intensität des entsprechenden Signals kleiner, während das zweite Signal an Intensität gewinnt (Zustand C). Schließlich ist die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand D wieder auf beide Komponenten verteilt, und die NMR-Spektren sind mit denen aus Zustand A vergleichbar, jedoch intensitätsschwächer.

Anhand der Abnahme der Magnetisierung während der Spindiffusions-Mischzeit  $t_m$  kann auf die Verteilung, d.h. die Größe von Bereichen gleicher Mobilität geschlossen werden. Ist die Verteilung beider Komponenten auf der Kieselgeloberfläche sehr homogen, dann gibt es viele Grenzflächen zwischen Bereichen unterschiedlicher Mobilität. An diesen Grenzflächen findet die Wechselwirkung zwischen beiden

[\*] Prof. Dr. K. Albert, Dr. M. Raitza, Dipl.-Chem. J. Wegmann, Dipl.-Chem. S. Bachmann  
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 7071-29-5875  
E-mail: klaus.albert@uni-tuebingen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FOR184/3-1) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Fa. Bischoff Analysentechnik und -geräte GmbH, Leonberg, für die Überlassung von ProntoSIL-Kieselgel.

Komponenten statt, und der Gleichgewichtszustand kann sich sehr schnell wieder einstellen. Bei einer groben Verteilung mit großen Bereichen gleicher Mobilität gibt es weniger Grenzflächen, und der Ausgleich der Magnetisierung dauert länger.

Die Pulsfolge für das Spindiffusions-Experiment mit Einsatz des dipolaren Filters ist in Abbildung 2 dargestellt. Zuerst folgt ein 12-Puls-Block aus  $90^\circ$ -Pulsen im Protonenkanal, der

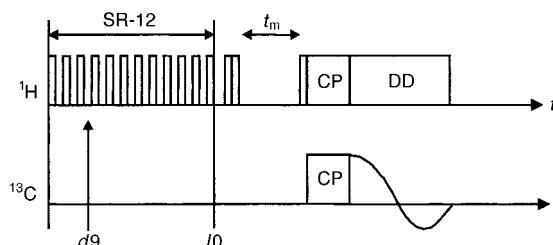


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Pulssequenz für das Spindiffusions-Experiment mit dipolarem Filter und  $^{13}\text{C}$ -Detektion.  $l0$ : Zahl der Wiederholungen der 12-Puls-Sequenz,  $d9$ : Zeit zwischen zwei  $90^\circ$ -Pulsen,  $t_m$ : variable Mischzeit.

nur die dipolaren Kopplungen der Protonen in der mobilen Komponente ausmittelt. Dadurch dephasiert die Magnetisierung der mobilen Komponente kaum, während die Magnetisierung der starren Komponente infolge starker dipolarer Kopplung sehr schnell dephasiert. Die Zeiten  $d9$  zwischen den einzelnen Pulsen und die Zahl der Wiederholungen des Puls-Blocks,  $l0$ , sind Parameter, mit denen die Selektion abhängig von der untersuchten Probe gesteuert werden kann. Anschließend folgen zwei  $90^\circ$ -Pulse, die mit entsprechenden Phasenzyklen die Magnetisierung alternierend auf die  $+z$ - bzw.  $-z$ -Achse auslenken, um  $T_1$ -Effekte zu korrigieren. Während der darauf folgenden Mischzeit  $t_m$  findet die Spindiffusion statt mit anschließender Kreuzpolarisations-Pulsfolge und Detektion im  $^{13}\text{C}$ -Kanal. Durch Inkrementieren der Mischzeit  $t_m$  werden ganze Spektrenreihen aufgenommen, wobei der zeitliche Verlauf der Diffusion anhand der Veränderung der Signalintensitäten verfolgt werden kann.

Abbildung 3 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Spektren einer Triacetyltyrenphase mit unterschiedlichen Mischzeiten  $t_m$  des Spindiffusions-Experiments zwischen 1 und 500 ms. Für die Kohlenstoffatome der Methylenketten werden zwei Signale bei  $\delta = 32.8$  und 30.0 beobachtet. Diese können starren all-trans- bzw. mobilen gauche-Konformationen von Alkylkettenanordnungen zugeordnet werden.<sup>[14]</sup> Im Spektrum mit der kleinsten Mischzeit  $t_m$  von 1  $\mu\text{s}$  ist deutlich zu sehen, dass anfangs nur die mobilen Bereiche eine nennenswerte Magnetisierung aufweisen, da hier nur das hochfeldverschobene Signal bei  $\delta = 30.0$  sichtbar ist. Wächst die Mischzeit an, so spielt die Spindiffusion eine immer wichtigere Rolle, und die Magnetisierung wird von den mobilen auf die starren Anteile übertragen. Folgerichtig nimmt das Signal bei  $\delta = 30.0$  an Intensität ab, während das Signal bei  $\delta = 32.8$  an Intensität gewinnt. Bei der größten Mischzeit  $t_m$  von 500 ms haben beide Signale vergleichbare Intensitäten. Die Abnahme der Intensität der Signale für die Kohlenstoffatome der mobilen Alkylketten bei gleichzeitiger Zunahme der Signalintensität

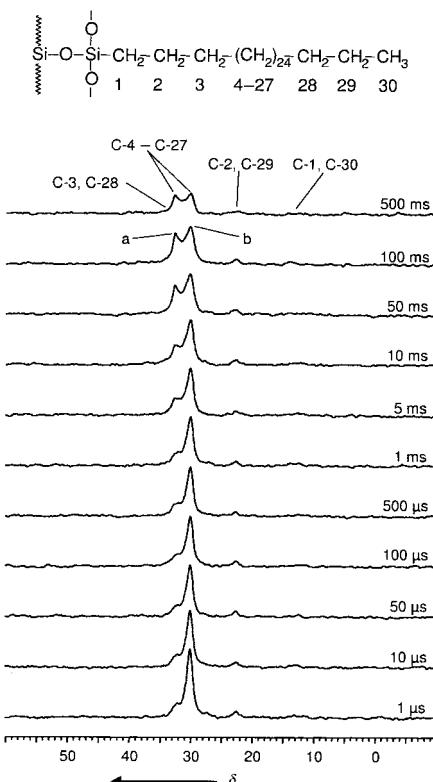


Abbildung 3. Spindiffusions-NMR-Experiment mit  $^{13}\text{C}$ -Detektion einer  $\text{C}_{30}$ -Phase (ProntoSil 5  $\mu\text{m}$ , 200  $\text{\AA}$ , Bedeckungsgrad 3.5  $\mu\text{mol m}^{-2}$ ) mit einer variablen Mischzeit  $t_m$  und einer Temperatur von 312 K ( $l0 = 6$ ,  $d9 = 10 \mu\text{s}$ ); a: starr, b: mobil.

der Kohlenstoffatome der starren Alkylketten ist gleichbedeutend mit der Übertragung der Magnetisierung von den mobilen Alkylkettenbereichen auf starre.

Damit ist eindeutig gezeigt, dass die unter den speziellen Synthesebedingungen der Lösungspolymerisation hergestellten  $\text{C}_{30}$ -Trennphasen Alkylkettendomänen unterschiedlicher Mobilität an der Kieselgeloberfläche aufweisen. Aus dem zeitlichen Verlauf des Signalabfalls der Methylenketten des Spindiffusions-Experiments kann auf die Verteilung der Domänen geschlossen werden. Domänenenschichten parallel zur Kieselgeloberfläche, die aus einem Mobilitätsgradienten entlang jeder Alkylkette resultieren würden, sollten eine schnellere Spindiffusion aufweisen. Deshalb ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Domänen lateral verteilt sind, d.h., es bilden sich Inselstrukturen entlang der Kieselgeloberfläche. Die unterschiedlichen Bereiche werden durch die verschiedenen starken Quervernetzung der eingesetzten Silane bei der Synthese verursacht. Auf diese Weise werden Cluster aus einer Anordnung dicht gepackter  $\text{C}_{30}$ -Alkylketten gebildet, die anschließend an die Kieselgeloberfläche binden und die starren Bereiche bilden.

Die Größe der Domänen kann abgeschätzt werden, indem die Abnahme des Signals bei  $\delta = 30.0$  mit einem aus Spindiffusions-Simulationen berechneten Signalverlauf verglichen wird. Dabei wird die Probe durch eine periodische Anordnung von quadratischen Einheitszellen, die unterschiedlich mobil sind und ineinander eingebettet sind (Kern/Schale-Modell), dargestellt (Abbildung 4, oben). Das System

wird unter Berücksichtigung der Symmetrie durch Summieren der Gitterpunkte, die Magnetisierung aufnehmen können, auf eine Dimension projiziert. In der eindimensionalen Darstellung gibt es in regelmäßigen Abständen entsprechend

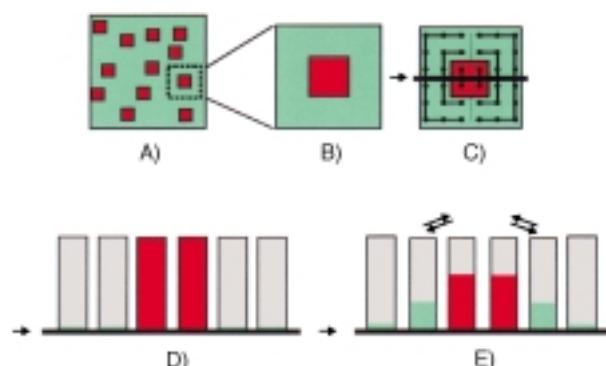


Abbildung 4. Schematische Darstellung des Probenmodells (A). Es wird angenommen, dass die Probe aus einer periodischen Anordnung von Einheitszellen (B) besteht. Das zweidimensionale Spingitter (C) wird auf eine Dimension projiziert (D, E).

gewichtete Gitterpunkte, die Magnetisierung aufnehmen und mit ihren Nachbarn austauschen können (Abbildung 4, unten). Auf diese Weise strebt das System abhängig von den Größenverhältnissen der beiden Bereiche unterschiedlich schnell gegen einen Gleichgewichtszustand.

Die Wahl der Diffusionskonstante spielt für die Simulation der Spindiffusion eine entscheidende Rolle. Mit dieser Problematik haben sich mehrere Arbeitsgruppen eingehend auseinandergesetzt und unabhängig voneinander Diffusionskonstanten im Bereich von  $20\text{--}100\text{ }\text{\AA}^2\text{ ms}^{-1}$  ermittelt.<sup>[17, 21\text{--}24]</sup> Bei dem hier vorliegendem System wurde für die mobile Komponente eine Diffusionskonstante  $D_m = 30\text{ }\text{\AA}^2\text{ ms}^{-1}$  und für die starre Komponente  $D_s = 80\text{ }\text{\AA}^2\text{ ms}^{-1}$  zur Auswertung angenommen. Abbildung 5 zeigt den Vergleich der Messda-

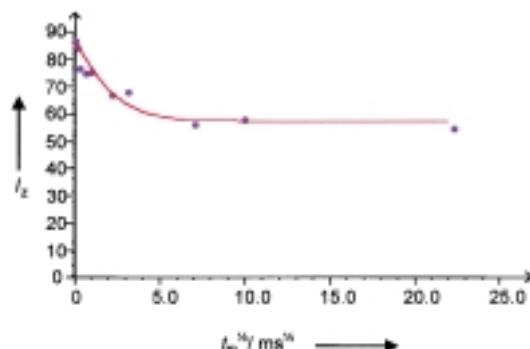


Abbildung 5. Vergleich der gemessenen Abnahme des Signals der mobilen Komponente mit dem simulierten Verlauf in Abhängigkeit von der Mischzeit (ProntoSil 5  $\mu\text{m}$ , 200  $\text{\AA}$ , Bedeckungsgrad 3.5  $\mu\text{mol m}^{-2}$ ).

ten mit dem simulierten Signalabfall. Bei den Signalen (Abbildung 3) wurden Lorentz-Kurven durch Peak-Dekonvolution angepasst. Die Intensität des Signals der mobilen Komponente wird relativ zur Summe der Integralwerte der beiden Signale, die gleich 100 gesetzt wurde, angegeben. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen

Werten, wenn 112  $\text{\AA}$  für den Kern der Einheitszelle (mobile Komponente  $D_m = 30\text{ }\text{\AA}^2\text{ ms}^{-1}$ ) und 16  $\text{\AA}$  für die Schale der Einheitszelle (starre Komponente,  $D_m = 80\text{ }\text{\AA}^2\text{ ms}^{-1}$ ) angenommen wird. Aus der angenommenen Struktur und Anordnung der Einheitszellen (Abbildung 4) lässt sich das Flächenverhältnis der beiden Komponenten für eine Einheitszelle berechnen. Für die mobile Komponente ergibt sich damit  $(112\text{ }\text{\AA})^2 \approx 12500\text{ }\text{\AA}^2$  (rote Fläche) und für die starre Komponente  $(16\text{ }\text{\AA} + 112\text{ }\text{\AA} + 16\text{ }\text{\AA})^2 - (112\text{ }\text{\AA})^2 \approx 8200\text{ }\text{\AA}^2$  (grüne Fläche). Das Flächenverhältnis mobil zu starr beträgt demnach 60:40.

Wir haben hiermit gezeigt, dass zwei Domänen mit verschiedener Alkylkettendicthe existieren, deren Größen abgeschätzt werden können. Aus den Ergebnissen der Computersimulation und der Messungen ergibt sich das in Abbildung 6 dargestellte Modell. Danach resultiert eine

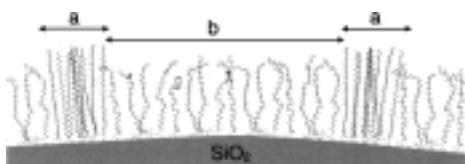


Abbildung 6. Resultierendes Modell einer mit Trichlorsilan modifizierten Kieselgeloberfläche einer  $C_{30}$ -Phase. Bereich a: starr, 32  $\text{\AA}$ ; Bereich b: mobil, 112  $\text{\AA}$ .

gemittelte Domänengröße von  $8200\text{ }\text{\AA}^2$  für die starren all-trans-Alkylkettenkonformationen (durchschnittliche Kettenlänge 43  $\text{\AA}$ ) und von  $12500\text{ }\text{\AA}^2$  für die gauche-Alkylketten-domäne (durchschnittliche Kettenlänge 31  $\text{\AA}$ ). Damit konnte über das dargestellte Festkörper-NMR-Experiment ein vertiefter Einblick in die räumliche Strukturierung von Alkylketten auf Kieselgeloberflächen erhalten werden. Im Fall der vorliegenden  $C_{30}$ -Umkehrphase lassen sich über Spindiffusions-Messungen eindeutig  $C_{30}$ -Alkylketten-domänen mit unterschiedlicher Mobilität an der Kieselgeloberfläche nachweisen.

### Experimentelles

Die untersuchte  $C_{30}$ -Phase wurde durch Lösungspolymerisation<sup>[14]</sup> hergestellt. Hierzu wurde das Kieselgel (ProntoSIL, 3  $\mu\text{m}$  Partikelgröße, 200  $\text{\AA}$  Porengröße, Bischoff Analysentechnik und -geräte GmbH, Leonberg) 4 h bei 453 K im Vakuum ausgeheizt, anschließend in Xylol suspendiert und mit einem dreifachen Überschuss an Triacontyltrichlorsilan versetzt. Durch die Zugabe einer definierten Menge Wasser wird die Polymerisation gestartet, dann wird die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach der Reinigung des Produktes wird ein weißes Pulver erhalten.

NMR-Parameter: Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker-ASX-300-Spektrometer aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Messungen wurden mit einem 7-mm-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 4000 Hz und einer Probentemperatur von 312 K durchgeführt ( $90^\circ$ -Pulswinkel 6.5  $\mu\text{s}$ , 2048 Transienten, Kontaktzeit 6 ms, Wartezeit 1 s, Zeitdomäne 2 K Datenpunkte mit einer Spektralbreite (SW) von 23 kHz, Akquisitionszeit 45 ms).

Spindiffusions-MAS-NMR-Messungen wurden mit Hilfe des dipolaren Filters mit 6 Wiederholzyklen ( $l_0$ ) und einer Wartezeit von 10  $\mu\text{s}$  ( $d_0$ ) zwischen den  $^1\text{H}$ -Pulsen aufgenommen. Verwendet wurde ein 7-mm-Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 4000 Hz und einer Probentemperatur von 312 K ( $90^\circ$ -Pulswinkel 6.9  $\mu\text{s}$ , 12288 Transienten, Kontaktzeit 6 ms, Wartezeit 1 s, Zeitdomäne 2 K Datenpunkte mit einer Spektralbreite (SW) von 23 kHz, Akquisitionszeit 45 ms).

Die Simulation der Spindiffusion wurde mit einem selbst entwickelten Computerprogramm (MR-SpinDiff) auf einem PC (Pentium, 200 MHz) berechnet.

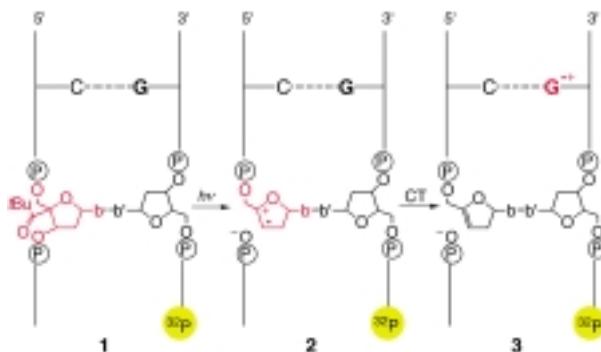
Eingegangen am 4. April 2000 [Z14941]

- [1] K. K. Unger in *Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques*, Vol. 47 (Hrsg.: K. K. Unger), Marcel Dekker, New York, 1990.
- [2] W. R. Melander, C. Horvath, *High Performance Liquid Chromatography*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1980, S. 113.
- [3] L. C. Sander, K. Epler Sharpless, N. E. Craft, S. A. Wise, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1667–1674.
- [4] M. Pursch, S. Strohschein, H. Händel, K. Albert, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 386–393.
- [5] S. Strohschein, M. Pursch, H. Händel, K. Albert, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 498–502.
- [6] W. Gao, L. Reven, *Langmuir* **1995**, 11, 1860–1863.
- [7] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1996**, 12, 6429–6435.
- [8] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **1997**, 13, 115–118.
- [9] M. Pursch, L. C. Sander, K. Albert, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 4107–4113.
- [10] K. Albert, B. Evers, E. Bayer, *J. Magn. Reson.* **1985**, 62, 428–436.
- [11] M. Pursch, R. Brindle, A. Ellwanger, L. C. Sander, C. M. Bell, H. Händel, K. Albert, *Solid-State NMR* **1997**, 9, 191–201
- [12] M. Pursch, L. C. Sander, H.-J. Egelhaaf, M. Raitza, S. A. Wise, D. Oelkrug, K. Albert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3201–3213.
- [13] K. Albert, A. Ellwanger, M. Dachtler, T. Lacker, S. Strohschein, J. Wegmann, M. Pursch, M. Raitza in *Fundamentals and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*, Vol. 7 (Hrsg.: J. Blitz, C. Little), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, S. 111–128.
- [14] K. Albert, T. Lacker, M. Raitza, M. Pursch, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 809–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 777–780.
- [15] K. Albert, *Trends Anal. Chem.* **1998**, 17, 648–658.
- [16] M. Raitza, M. Pursch, S. Strohschein, L. C. Sander, K. Albert, *GIT Lab. J.* **1998**, 4, 237–241.
- [17] J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, A. Adam, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Macromolecules* **1992**, 25, 5208–5214.
- [18] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*, Academic Press, San Diego, 1994, S. 402–439.
- [19] F. Mellinger, M. Wilhelm, K. Landfester, H. W. Spiess, A. Haunschmid, J. Packusch, *Acta Polym.* **1998**, 49, 108–115.
- [20] M. Goldman, L. Shen, *Phys. Rev.* **1961**, 144, 321–328.
- [21] J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **1993**, 44, 1–17.
- [22] T. Kimura, K. Neki, N. Tamura, F. Horii, M. Nakagawa, H. Odani, *Polymer* **1992**, 33, 493–497.
- [23] M. Ishida, K. Yoshinaga, F. Horii, *Macromolecules* **1996**, 29, 8824–8829.
- [24] R. R. Eckman, P. M. Henrichs, A. J. Peacock, *Macromolecules* **1997**, 30, 2474–2481.

## Der Einfluss von Fehlpaarungen auf den weit reichenden Ladungstransport durch die DNA\*\*

Bernd Giese\* und Stefan Wessely

Untersuchungen von Barton et al.,<sup>[1]</sup> Schuster<sup>[2]</sup> und unserer Arbeitsgruppe<sup>[3]</sup> haben gezeigt, dass die doppelsträngige DNA in der Lage ist, eine positive Ladung über große Distanzen (>50 Å) zu transportieren.<sup>[4]</sup> Dieser weit reichende Ladungstransport wurde von uns als mehrstufige Reaktion beschrieben, bei der die positive Ladung durch reversibles Tunneln zwischen benachbarten Guaninbasen (G) weitergeleitet wird.<sup>[3, 5]</sup> Der Ladungstransport setzt sich demnach aus mehreren Reaktionsschritten zusammen, wobei die zwischen Ladungsdonor und Ladungsacceptor liegenden Guanine als Relaisstationen die Ladung übernehmen (Hüpf-Mechanismus).<sup>[6]</sup> Wegen der zentralen Rolle der Guanine bei diesem Mechanismus sollte eine Störung der Guanin:Cytosin(G:C)-Basenpaarung die Effizienz des Ladungstransportes stark beeinträchtigen. Tatsächlich haben wir nun eine drastische Verringerung des Ladungstransportes in DNA-Doppelsträngen beobachtet, in denen ein G fehlgepaart wurde. Die Untersuchungen wurden mit Doppelsträngen **1** durchgeführt, die ein 4'-acyliertes Nucleotid enthalten (Schema 1).



Schema 1. Erzeugung eines Guaninradikalkations  $\text{G}^{\cdot+}$  im  $^{32}\text{P}$ -markierten Strang **3** durch Photolyse des acylsubstituierten Stranges **1**.

Norrish-I-Photospaltung und anschließende Heterolyse erzeugten aus **1** das Radikalkation **2**, das selektiv ein benachbartes G zum Guanosylradikalkation ( $\text{G}^{\cdot+}$ ) oxidierte.<sup>[7]</sup> Aus analytischen Gründen verwendeten wir Doppelstränge, bei denen die Ladung auf ein G des  $^{32}\text{P}$ -markierten Gegenstranges übertragen wurde (**2** → **3**). Dieses  $\text{G}^{\cdot+}$  regt den Ladungstransport durch die DNA zum Ladungsfänger GGG<sup>[8]</sup> an. An den Positionen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Abfangs der Guaninradikalkationen führte die Behandlung mit Piperdin zu DNA-Strangbruchprodukten  $\text{P}_G$ , die durch Gelelektrophorese getrennt und quantifiziert wurden (Abbildung 1).<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. S. Wessely  
Departement Chemie, Universität Basel  
St.-Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)  
Fax: (+41) 61-267-1105  
E-mail: bernd.giese@unibas.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Volkswagen-Stiftung gefördert.