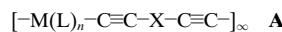


- [9] a) K. Kobayashi, M. Koyanagi, K. Endo, H. Masuda, Y. Aoyama, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 417–424; b) P. Bhyrappa, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8492–8502; c) P. Dastidar, Z. Stein, I. Goldberg, C. E. Strouse, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 257–270; d) I. Goldberg, H. Krupitsky, Z. Stein, Y. Hsiou, C. E. Strouse, *Supramol. Chem.* **1995**, *4*, 203–221; e) C. M. Drain, R. Fischer, E. G. Nolen, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 243–245.
- [10] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- [11] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marquerette, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009–1017.
- [12] a) P. Turner, M. J. Gunter, B. W. Skelton, A. H. White, T. W. Hambley, *J. Chem. Res.* **1996**, *18*, 220–289; b) A. L. Balch, B. C. Noll, S. M. Reid, E. P. Zovinka, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2610–2611.
- [13] S. Ciurlì, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 553–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 553–554.
- [14] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93 und SHELXL-97, Universität Göttingen, **1993** und **1997**.
- [15] P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.

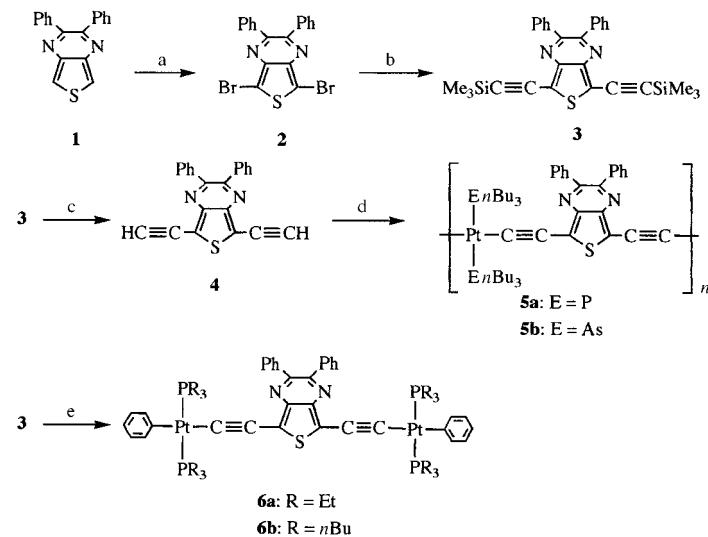
liefern Informationen über photophysikalische Vorgänge in organischen, konjugierten Polymeren.^[7] Metallorganische Polymere der allgemeinen Formel **A** können am Metall, an



(M = Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt; L = Phosphan oder Arsan; X = aromatischer Spacer)

den Hilfsliganden oder am Spacer variiert werden.^[8, 9] Die meisten der bisher charakterisierten Polyinpolymere mit Metallen in der Hauptkette haben Bandlücken von 2.4 bis 3.2 eV.^[8, 10, 11] Diese Werte sind sehr hoch verglichen mit denen einiger neuer konjugierter, organischer Polymere (≤ 1 eV).^[12, 13] Derartige Polymere wurden nach dem Prinzip^[14] sich abwechselnder Donor- und Acceptorinheiten entworfen, wobei elektronenreiches Thiophen als Donor und elektronenarmes Thieno[3,4-*b*]pyrazin als Acceptor dienen. Mit dem Ziel, ein Metall-Polyin-Polymer mit einer Bandlücke von weniger als 2 eV zu erhalten, haben wir ein lösliches Donor-Acceptor-Polymer synthetisiert, bei dem eine Alkylphosphan-substituierte Platin(II)-acetylengruppe als Donor und ein Thieno[3,4-*b*]pyrazin als Acceptor fungieren.

Die Synthese des Thieno[3,4-*b*]pyrazinliganden sowie des Platin(II)-Polymers ist in Schema 1 zusammengefaßt. Die Vorstufen 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazin **2** und 2,3-Diphenyl-5,7-bis(trimethylsilylethynyl)thieno[3,4-*b*]pyrazin **3** wurden nach Standardmethoden hergestellt.^[15, 16] Nach der Desilylierung von **3** mit 4 Äquivalenten K_2CO_3 wurde 5,7-Diethynyl-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazin **4** als



Schema 1. Synthese von **4–6**: a) *N*-Bromsuccinimide, CH_3COOH , $CHCl_3$; b) $Me_3SiC\equiv CH$, CuI , $Pd(OOCCH_3)_2$, PPh_3 , iPr_2NH ; c) 4 Äquiv. K_2CO_3 , $MeOH$; d) *trans*- $[PtCl_2(PnBu_3)_2]$ bzw. *trans*- $[PtCl_2(AsnBu_3)_2]$, CuI , iPr_2NH ; e) 1) nBu_4NF , THF , 2) 2 Äquiv. *trans*- $[PtCl(PR_3)_2(Ph)]$, CuI , Et_2NH , CH_2Cl_2 .

braungelber, luft- und lichtempfindlicher Feststoff in 75 % Ausbeute erhalten. Die polymeren und dimeren Platinkomplexe wurden in einer klassischen Kondensation von diterminalen Alkinen und Platinchloriden synthetisiert.^[17] Das frisch hergestellte Diin **4** reagierte mit einem Äquivalent *trans*-

Synthese, Elektrochemie und Spektroskopie von blauen Platin(II)-polyinen und -diinen**

Muhammed Younus, Anna Köhler, Stephane Cron, Nazia Chawdhury, Muna R. A. Al-Mandhary, Muhammad S. Khan, Jack Lewis, Nicholas J. Long, Richard H. Friend und Paul R. Raithby*

Konjugierte Polymere erwecken noch immer ein großes Interesse wegen ihres Potentials als organische Halbleitermaterialien in optoelektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden,^[1] Lasern,^[2] Photozellen^[3, 4] und Feldeffekttransistoren.^[5] Metallorganische, konjugierte Polymere wie σ -Acetylidenpolymere^[6] mit Übergangsmetallen in der Hauptkette

[*] Dr. P. R. Raithby, Dr. S. Cron, Prof. Dr. The Lord J. Lewis
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336362
E-mail: prr1@cam.ac.uk
Dr. M. Younus, Dr. N. J. Long
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)
Dr. A. Köhler, N. Chawdhury, Prof. Dr. R. H. Friend
Cavendish Laboratory, University of Cambridge
Madingley Road, Cambridge, CB3 0HE (Großbritannien)
Dr. M. R. A. Al-Mandhary, Dr. M. S. Khan
College of Science, Sultan Qaboos University
PO Box 36, Al-Khod 123 (Sultanat Oman)

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert. Wir danken dem französischen Außenministerium (Bourse Lavoisier) (S.C.), Peterhouse (A.K.), dem Cambridge Commonwealth Trust und dem ORS (M.Y.) für finanzielle Unterstützung sowie Johnson Matthey plc für eine großzügige Spende an Platinsalzen. Weiterhin danken wir Herrn Tuck-Mun Yong für die Bestimmungen des Molekulargewichts und Dr. Malcolm Halcrow für hilfreiche Diskussionen.

[PtCl₂(PnBu₃)₂] in Gegenwart von CuI in Diisopropylamin bei 0 °C zum tiefblauen Polymer **5a**, das in 43 % Ausbeute isoliert wurde. Das durchschnittliche Molekulargewicht gemäß Gelpermeationschromatographie (GPC) ist 14006, was einem mittleren Wert für *n* von 15 entspricht.

Wir waren nicht in der Lage, reine Dimetallkomplexe aus **4** und 2 Äquivalenten *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] herzustellen; die Reaktion ergab ein Gemisch aus Oligomeren, die nicht voneinander getrennt werden konnten. Daher wurde **4** mit 2 Äquivalenten *trans*-[PtCl₂(Ph)] und *trans*-[PtCl₂(PnBu₃)₂(Ph)], in denen eine Koordinationsstelle des Platinatoms durch einen Phenylrest geschützt ist, in CH₂Cl₂/Et₂NH in Gegenwart von CuI bei 20 °C umgesetzt. Dabei wurden die reinen Platindimere **6a** bzw. **6b** in ca. 70 % Ausbeute erhalten. Alle spektroskopischen und analytischen Daten stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Formeln der neuen Verbindungen. Alle Metallkomplexe sind luftstabil und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Bei der Umsetzung von einem Äquivalent *trans*-[PtCl₂(AsnBu₃)₂] mit **4** wurde **5b** in 40 % Ausbeute erhalten. Das durchschnittliche Molekulargewicht dieses Polymers beträgt gemäß GPC 17375 (*n* = 17).

Die elektrochemischen Eigenschaften des Liganden **3** sowie der Metallkomplexe wurden cyclovoltammetrisch untersucht (Tabelle 1). Für den Liganden wurde wie bei analogen organischen Polymeren^[12, 13] eine reversible Reduk-

Tabelle 1. Absorptionsmaxima λ_{\max} , Extinktionskoeffizienten ε , Bandlücken E_{gap} sowie Redoxpotentiale $E_{1/2}(\text{Ox})$ und $E_{1/2}(\text{Red})$ des Liganden **3** und der Platinkomplexe **5a** und **6a, b**.

| Verbin- dung | $\lambda_{\max}^{[a]}$ [nm] (lg ε) | $E_{\text{gap}}^{[a]}$ (im Film) [eV] | $E_{1/2}(\text{Ox})^{[b]}$ [V] | $E_{1/2}(\text{Red})^{[b]}$ [V] |
|-----------------|--|--|--|------------------------------------|
| 3 | 457 (3.91) | 2.40 (2.36) | – | –1.61 |
| 5a | 627 (4.11) | 1.77 (1.72) | +0.21, ^[c] +1.03 ^[c] | – |
| 6a | 583 (3.94) | 1.83 (1.76) | +0.040 +0.67, ^[c] +0.92 ^[c] | –1.71 ^[c] |
| 6b | 585 (3.71) | 1.82 | +0.003 +0.65, ^[c] +0.94 ^[c] | – |

[a] In CH₂Cl₂. [b] 0.1 M [nBu₄N][BF₄] in CH₂Cl₂, Pt-Elektrode, Durchfahrgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Ag-Referenzelektrode. [c] Irreversible Prozesse. Alle Elektrodenpotentiale beziehen sich auf Ferrocen im gleichen System.

tionswelle beobachtet. Wir gehen davon aus, daß dieses reversible Reduktionsverhalten auf die Thieno[3,4-*b*]pyrazin-einheit zurückzuführen ist. Die Metallkomplexe **6a** und **6b** weisen eine quasireversible und zwei irreversible Oxidationswellen auf, gemäß der stufenweisen Zweielektronenoxidation am Platinzentrum [Gl. (1)]. Beim Referenzkomplex *trans*-[Pt(C≡C-*p*-C₆H₄-C≡CH)(PEt₃)₂(Ph)] wurde ebenfalls eine irreversible Oxidation (bei +0.77 V) beobachtet. Sato et al. berichteten ebenfalls über eine irreversible anodische Welle (bei +0.61 V) bei *trans*-[Pt(C₆H₄-*p*-CH₃)(C≡C-Ph)(PPh₃)₂].^[18]



Die Absorptionsspektren von **2**, **3**, **5a** und **6a** sind in Abbildung 1 dargestellt. Der Lage der Absorptionsbande I wird durch das Einführen des Metalls, d. h. beim Übergang

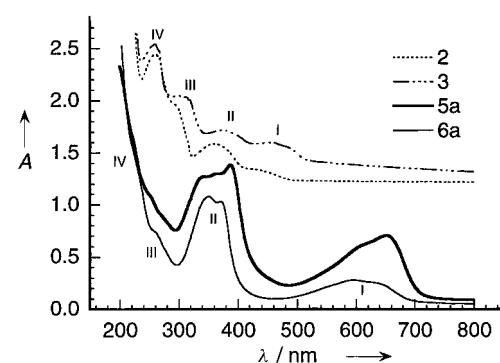


Abb. 1. Absorption A von **2**, **3**, **5a** und **6a**. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben und sind nicht hinsichtlich Reflexionseffekten korrigiert. I–IV bezeichnet die jeweiligen Absorptionsbanden.

von **3** zu **5a**, um 0.7 eV erheblich verringert. Dies stimmt mit unserer Erwartung für eine Donor-Acceptor-Verbindung überein.^[14] Im Unterschied zu ähnlichen Verbindungen^[7, 10] gibt es keine weitere Verschiebung beim Übergang vom Monomer **6a** zum Polymer **5a**. Der energetisch niedrigste angeregte Zustand ist daher also auf nur eine sich wiederholende Einheit des Polymers beschränkt.

Die niedrige Bandlücke von **5a** läßt Messungen des Photostroms an einer sandwichartigen Diodenstruktur zu, und zwar nicht nur für die Anregung im Bereich der Absorptionbande I, sondern auch für die im Bereich der Banden II, III und IV. Wir stellten eine Photoleitfähigkeit für jede der energetisch höher gelegenen Absorptionsbanden fest (Abb. 2). Die Quantenausbeute des Photostroms erreicht bei

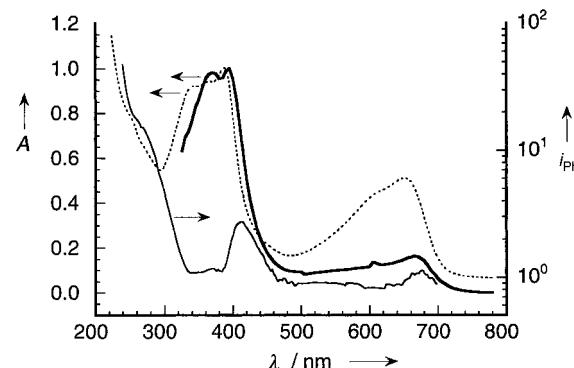


Abb. 2. Absorption A von **5a** (gepunktete Linie): sowie Photostrom i_{ph} (Elektronen pro einfallendem Photon, korrigiert für die Transmission der Elektrode) der Al/**5a**/Indiumzinnoxid-Photozelle (dicke Linie) und der Al/**5a**/Au-Photozelle (dünnere Linie).

400 nm in Luft Werte von bis zu 1 %, was für Sandwichdioden aus einem einzigen Material ungewöhnlich hoch ist. Dieses Photostromverhalten im UV-Bereich gab Anlaß zu entsprechender Forschung an organischen, konjugierten Polymeren.^[19]

Die Photolumineszenzspektren von **2**, **3** und **5a** haben einen sehr ähnlichen Verlauf, aber die energetische Lage der Emission verschiebt sich (Abb. 3). Die Bande bei 695 nm im Emissionspektrum von **3** tritt in verdünnter Lösung nicht mehr auf und kann daher Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten zugeordnet werden. Da die Form der Emissionsbanden von Ligand und Polymer relativ ähnlich ist,

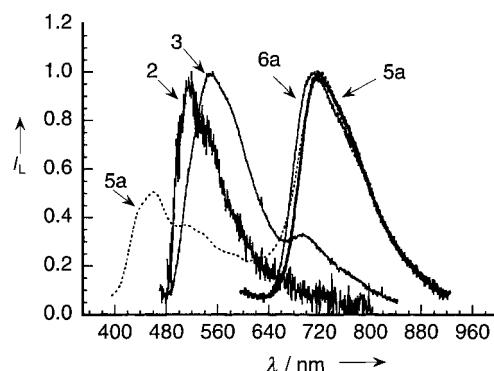


Abb. 3. Photolumineszenz-Spektren von **2**, **3**, **5a** und **6a**, auf den Einheitswert am Emissionsmaximum normalisiert (I_L = Lumineszenzintensität). Die Anregungswellenlängen waren 457 nm für **2** und **3**, 514 nm für **5a** (dicke durchgezogene Linie) und **6a** sowie 334–365 nm für **5a** (gepunktete Linie, geglättete Daten).

folgern wir, daß sie hauptsächlich auf den π - π^* -Übergang zurückzuführen sind, obwohl sich die Energiewerte der betreffenden Orbitale (des freien und des koordinierten Liganden) wegen der starken Wechselwirkung mit dem Metallzentrum verschieben. Wegen der niedrigen Energieniveaus von **5a** kann auch die Absorptionsbande II angeregt werden. Wir beobachten eine zusätzliche energetisch höher gelegene Emission bei 460 nm (Abb. 3). Die Emission aus höher angeregten Zuständen ist für die meisten Moleküle ungewöhnlich, jedoch wohlbekannt für Azulen und dessen Derivaten.^[20] In Azulen wird dies auf die große Energielücke von ca. 1.5 eV zwischen den S_2 - und S_1 -Zuständen zurückgeführt.^[20] Das Polymer **5a** hat ebenfalls eine große S_2 - S_1 -Lücke von 1.3 eV und enthält eine ähnlich ausgedehnte, konjugierte Chromophoreinheit im überbrückenden Liganden.

Die niederenergetische Emission von **5a** und **6a** bei 715 nm ist untypisch für Polymere der Struktur **A**. Polymere und Monomere mit anderen Spacern X zeigen typischerweise im Emissionsspektrum bereits bei 20 °C eine deutliche^[21] und bei tiefer Temperatur eine besonders ausgeprägte Feinstruktur.^[8–11, 22] In **5a** und **6a** erinnert nur eine schwache Schulter bei 775 nm an eine solche Struktur. Weiterhin weisen Verbindungen der Struktur **A** wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung, die vom Metallzentrum induziert wird, typischerweise eine starke Emission vom angeregten Triplett-Zustand auf.^[9–11, 21] Wir beobachten hier keine solche Triplett-Emission.

Experimentelles

5a: Zu einer Lösung von *trans*-[PtCl₂(*PnBu*₃)₂] (0.134 g, 2 mmol) in Diisopropylamin (60 mL) wurden bei 0 °C CuI (3 mg) und frisch hergestelltes **4** (0.67 g, 0.2 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf 20 °C erwärmt. Danach wurde die Lösung 2 h bei 20 °C gerührt. Die Farbe der Lösung veränderte sich allmählich von Gelb zu Tiefblau. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der blaue Feststoff in Dichlormethan gelöst und an Kieselgel chromatographiert (Dichlormethan; dann Dichlormethan/Diethylether, 1/1). Die erste, mit Dichlormethan eluierte Fraktion enthielt ein Gemisch aus Polymer, Oligomeren und der platinhaltigen Ausgangsverbindung, die nicht getrennt werden konnten. Die zweite Fraktion (Eluent: Dichlormethan/Diethylether) enthielt reines Polymer. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit wasserfreiem Methanol wurde das blaue **5a** in 43 % Ausbeute erhalten. Der Komplex **5b** wurde analog aus **4** und *trans*-[PtCl₂(Asn*Bu*₃)₂] hergestellt.

6a: Zu einer Lösung von **3** (0.096 g, 0.2 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine 1M Lösung von *nBu*₄NF in THF (0.4 mL, 0.4 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 2 h gerührt. Die Desilylierung des Acetylen wurde mit IR und DC (Kieselgel) bestätigt. Zu dieser Lösung wurden Diethylamin (10 mL), *trans*-[PtCl(P*Et*₃)₂(Ph)] (0.217 g, 0.4 mmol) und CuI (3 mg) gegeben. Es trat ein Farbumschlag von Gelb nach Violett auf. Anschließend wurde noch 4 h gerührt, wobei sich die Farbe von Violett nach Blau änderte. Das Lösungsmittel wurde danach entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel (Dichlormethan/Hexan, 2/1) chromatographiert. Nach dem Waschen mit Methanol wurde **6a** als blauer Feststoff erhalten (0.165 g, 61 %).

6b: Der Komplex wurde wie **6a** unter Verwendung von *trans*-[PtCl(*PnBu*₃)₂(Ph)] hergestellt. Das Produkt wurde als blaues Öl erhalten, das erst nach Monaten kristallisierte.

Ausgewählte spektroskopische Daten: **3:** FAB-MS: *m/z*: 480.2 (ber. (M^+)): 480.1; IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2138 cm⁻¹ (C≡C); ¹H-NMR (CDCl₃, 250 Hz): δ = 0.31 (s, 18H; (CH₃)₃Si); **4:** FAB-MS: *m/z*: 333 (ber. (M^+)): 336; IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2098 (C≡C), 3298 cm⁻¹ (≡CH); ¹H-NMR (CDCl₃, 250 Hz): δ = 3.8 (s, 2H; CCH); **5a:** IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2077 cm⁻¹ (C≡C); ³¹P[¹H]-NMR (CDCl₃, 250 Hz): δ = -137.8 (s; PBu₃), *J*_(P,P) = 2340 Hz; Elementaranalyse (C₄₆H₆₄N₂P₂SPt): gef. (ber.): C 58.65 (59.16), H 6.85 (6.91); **5b:** IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2077 cm⁻¹ (C≡C); Elementaranalyse (C₄₆H₆₄N₂As₂SPt): gef. (ber.): C 56.15 (54.06), H 6.25 (6.31); **6a:** FAB-MS: *m/z*: 1351.8 (ber. (M^+)): 1351; IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2074 cm⁻¹ (C≡C); ³¹P[¹H]-NMR (CDCl₃, 250 Hz): δ = -131.13 (s; PEt₃), *J*_(P,P) = 2661 Hz; Elementaranalyse (C₅₈H₈₀N₂P₂SPt₂): gef. (ber.): C 51.68 (51.55), H 5.44 (5.92); **6b:** FAB-MS: *m/z*: 1483.5 (ber. (M^+)): 1483.8; IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2084 cm⁻¹ (C≡C); ³¹P[¹H]-NMR (CDCl₃, 250 Hz): δ = -139.28 (s; PBu₃), *J*_(P,P) = 2659 Hz; Elementaranalyse (C₈₂H₁₂₈N₂P₄SPt₂): gef. (ber.): C 58.50 (58.36), H 7.62 (7.59).

Filme für die optischen Messungen wurden aus der Lösung auf rotierende (spincoating) oder ruhende Quarzsubstrate (dropcasting) aufgebracht. Typische Filmdicken waren 100–200 nm. Die optische Absorption wurde mit einem Perkin-Elmer-λ-9-Spektrometer gemessen. Als Anregungswellenlängen für die Messungen der Photolumineszenz wurden die Linien bei 457, 514 oder 334–365 nm eines Ar⁺-Lasers verwendet. Die Proben wurden in Stickstoffatmosphäre gemessen. Messungen des Photostroms an Al/**5a**/Indiumzinnoxid(ITO)- und Al/**5a**/Au-Sandwichdioden wurden ohne äußeres angelegtes elektrisches Feld in Luft durchgeführt. Die Anregung erfolgte durch die Indiumzinnoxid-Elektrode oder durch die halbtransparente Goldelektrode. Eine 100W-Wolframlampe bzw. eine 150W-Xenonbogenlampe, die an geeignete Monochromatoren gekoppelt waren, wurden zur Anregung verwendet. Die Spektren wurden hinsichtlich des spektralen Verlaufs der Beleuchtung sowie der Absorption der ITO- bzw. Goldelektrode korrigiert.

Eingegangen am 4. Mai 1998 [Z11811]

Stichwörter: Diinkomplexe • Elektrochemie • Platin • Polymere • UV/Vis-Spektroskopie

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539–541.
- [2] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **1996**, 382, 695–697.
- [3] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498–500.
- [4] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789–1791.
- [5] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684–1686.
- [6] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89–124.
- [7] D. Beljonne, H. F. Wittmann, A. Kohler, S. Graham, M. Younus, J. Lewis, P. R. Raithby, M. S. Khan, R. H. Friend, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3868–3877.
- [8] A. K. Kakkar, M. S. Khan, N. J. Long, J. Lewis, P. R. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1227–1232.
- [9] H. F. Wittmann, R. H. Friend, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2693–2698.
- [10] N. Chauwdhury, A. Köhler, R. H. Friend, M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, *Macromolecules* **1998**, 31, 722–727.

- [11] N. Chawdhury, A. Köhler, R. H. Friend, W.-Y. Wong, M. Younus, P. R. Raithby, J. Lewis, M. R. A. Al-Mandhury, T. C. Corcoran, M. S. Khan, *J. Chem. Phys.* **1998**, eingereicht.
- [12] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1585–1586.
- [13] M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6791–6792.
- [14] E. E. Havinga, W. Tenhove, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1993**, 55, 299–306.
- [15] R. M. Kellogg, A. P. Schaap, E. D. Harper, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2902–2905.
- [16] H. Takashahi, K. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synth. Commun.* **1980**, 10, 625–629.
- [17] S. Takashahi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Macromolecules* **1978**, 11, 1063–1073.
- [18] M. Sato, E. Mogi, M. Katada, *Organometallics* **1995**, 14, 4837–4843.
- [19] A. Köhler, D. A. d. Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Brédas, R. H. Friend, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, *Nature* **1998**, im Druck.
- [20] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamins/Cummings, New York, **1991**.
- [21] A. Köhler, H. F. Wittmann, R. H. Friend, M. S. Khan, J. Lewis, *Synth. Met.* **1996**, 77, 147–150.
- [22] J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 165–176.

Eine neue Strategie zur Destabilisierung von doppelsträngigen Nucleinsäuren durch Phenylalkylamine**

Anmar Ali, Martin Gasiorek und
Hans-Jörg Schneider*

Die Entfaltung von doppelsträngigen (ds) Nucleinsäuren ist einer der wesentlichen Prozesse bei vielen biologischen Funktionen von DNA und RNA. Die meisten der bisher untersuchten organischen Liganden bewirken eine Stabilisierung der ds-Formen von Nucleinsäuren;^[1] dies wird durch eine Erhöhung der Schmelztemperatur T_m charakterisiert. Nur bei Verwendung hoher Konzentrationen organischer Solventien oder mit Kupfersalzen^[2] sowie mit einigen Steroid-Aminen^[3] wurde eine Schmelzpunkterniedrigung erhalten; stärkere Destabilisierungen sind immer von der Bildung unlöslicher DNA-Präzipitate begleitet.^[4] Kimura et al. berichteten über eine Destabilisierung von ds-poly(A:U), aber eine Stabilisierung von ds-poly(dG:dC) bei Verwendung von Zinkkomplexen.^[5] Die Entwicklung von Liganden, welche Nucleinsäurehelices destabilisieren oder aufwinden hat bisher wenig Aufmerksamkeit gefunden, obwohl nichtgepaarte Basen besonders bei RNA ein zunehmend wichtiges Ziel für neue diagnostische und therapeutische Strategien sind.^[6] Wir

berichten hier über eine neue Methode zur Destabilisierung von Nucleinsäurekonformationen durch die Stabilisierung von Bereichen mit nichtgepaarten Basen oder von einzelsträngigen (ss) Formen, wobei selbst mit so geringen Ligandenkonzentrationen wie 50 µM Schmelzpunkterniedrigungen in einer bisher unbekannten Größenordnung erreicht werden. Die neuen Liganden enthalten aromatische Einheiten und wurden so gewählt, daß sie nicht in ds-, wohl aber in ss-Nucleinsäuren intercalieren und an diese binden. Nach diesem neuen Strukturprinzip aufgebaute Verbindungen können die Replikation und die Transkription behindern und daher auch als Leitstrukturen von medizinischem Interesse sein.

Synthetische Liganden, welche stärker an ss- als an ds-Nucleinsäuren binden, sollten möglichst wenige positive Ladungen tragen, da deren stabilisierende Wirkung auf ds-Konformationen bekannt ist. Ferner sollten sie aromatische Einheiten enthalten, welche sich nur zwischen die Nucleobasen der flexibleren Einfachstränge schieben können.^[7] Nachdem wir mit NMR-spektroskopischen Methoden nachgewiesen hatten,^[8] daß mit Phenylalkylaminen im Gegensatz zu früheren Berichten^[9] keine unerwünschte Intercalation in Doppelstränge erhalten wird, haben wir Liganden hergestellt, in denen mehrere Phenylringe durch Spacer getrennt sind, was mit Einfachsträngen Wechselwirkungen vom Bis-Intercalationstyp ermöglicht. Solche Verbindungen ähneln Bausteinen von Proteinen, die an Einfachstränge binden.^[10]

Alle Liganden, die nach dem Prinzip aufgebaut sind, eine geeignete Länge des Spacers zwischen den Phenylringen und nur wenige positive Ladungen aufzuweisen, bewirken in der Tat eine Destabilisierung von Nucleinsäuredoppelsträngen (Tabelle 1). Dabei besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Länge des Spacers, vor allem aber von der Art des Substituenten am Phenylring (Abb. 1). Die Stapelwechselwirkung („stacking“) eines einzelnen Phenylrings reicht für eine signifikante Schmelzpunkterniedrigung nicht aus, wie das Ergebnis für den Liganden **1** zeigt. Erst wenn zwei Phenylringe vorhanden sind und diese sich in einer geeigneten Entfernung voneinander befinden, ergibt sich eine erhebliche Destabilisierung (Tabelle 1). Höhere Ligandenkonzentrationen führen zur vollständigen Denaturierung des Nucleinsäuredoppelstrangs. Die Ergebnisse der Schmelzexperimente weisen darauf hin, daß die Spacer zwischen den Phenylringen eine möglichst spannungsfreie Insertion zwischen benachbarte Nucleobasen in Einfachsträngen oder – bei metastabilen, teilweise entfalteten Teilen des Polymers – zwischen zwei gestapelte Basenpaare ermöglichen müssen. Dies führt zu signifikanten Komplexierungsenergien und daher zur Stabilisierung entfalteter Nucleinsäurebereiche. In Übereinstimmung damit resultieren kleine oder vernachlässigbare Schmelzpunkterniedrigungen, wenn die Spacer zu kurz sind, wie bei den Verbindungen **2** und **3**. Bemerkenswert ist der kleine Effekt von **4** mit vier Atomen als Spacer im Vergleich zu dem von **5** mit fünf Atomen zwischen den Phenylringen. Die Einführung von Chloratomen hat jedoch einen weit dramatischeren Einfluß auf die Destabilisierung von ds-Nucleinsäuren, wie die Ergebnisse für den Liganden **6** zeigen. Um die Affinität zu Einfachsträngen zu erhöhen, wurden mit Molecular-Modeling-Methoden die Liganden **7** bis **9** entworfen. Diese Verbindungen sorgen für eine stärker kon-

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dr. A. Ali, Dipl.-Chem. M. Gasiorek
FR 11.2 Organische Chemie der Universität des Saarlandes
D-66041 Saarbrücken
Fax: (+49) 681-302-4105
E-mail: ch12hs@rz.uni-sb.de

[**] Supramolekulare Chemie, 80. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau A. Hauch für die Mithilfe bei zahlreichen Synthesen und Messungen. – 79. Mitteilung: H.-J. Schneider, F. Hacket, V. Rüdiger, H. Ikeda, *Chem. Rev.* **1998**, 98, im Druck.