

- [11] a) A. Yamamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 111; b) T. Yamamoto, S. Miyashita, Y. Naito, S. Komiya, T. Ito, A. Yamamoto, *Organometallics* **1982**, *1*, 808; c) Y. Hayashi, T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Komiya, Y. Kushi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 385; d) K.-T. Aye, D. Colpitts, G. Ferguson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1988**, *7*, 1454; e) D. B. Grotjahn, C. Joubert, *Organometallics* **1995**, *14*, 5171.
- [12] a) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577; b) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1742; c) S. Jang, L. M. Atagi, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6413; d) J. B. Bonanno, T. P. Henry, D. R. Neithamer, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5132.
- [13] a) C. E. Jones, B. L. Shaw, B. L. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 992; b) K. R. Dunbar, S. C. Haefner, C. E. Uzelmeier, A. Howard, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 527; c) D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *Organometallics* **1996**, *15*, 2860; d) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531.
- [14] W. J. Ryan, P. E. Peterson, Y. Cao, P. G. Williard, D. A. Sweigart, C. D. Baer, C. F. Thompson, Y. K. Chung, T.-M. Chung, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *211*, 1.
- [15] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998.

Ein effizienter, fluoreszierender Sensor für cholinhaltige Phospholipide**

Salvador Tomàs, Rafel Prohens,
Ghislain Deslongchamps, Pablo Ballester und
Antoni Costa*

Unkonventionelle Bindungen wie $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich gut am Beispiel abiotischer Rezeptoren mit ungewöhnlichen Bindungsstellen untersuchen. Der Entwurf und die Synthese dieser Rezeptoren sind daher für die Erforschung der molekularen Erkennung von Interesse.^[1] $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen bestimmen das Bindungsmuster und die Kristallpackung in zahlreichen organischen Feststoffen^[2] einschließlich biologischer Makromoleküle.^[3] Es gibt aber nur wenige Beispiele für $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Bindungen in Lösung.^[4] Theoretische Rechnungen^[5] und viele experimentelle Ergebnisse^[2a, 4c, 6] liefern für die Enthalpie einer typischen $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Polarität der C-H-Bindung Werte von etwa 0.3–1 kcal mol⁻¹. Enthält ein Wirt-Gast-Komplex mehrere $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Bindungen, kann diese anziehende Wechselwirkung zur

Untersuchung der molekularen Erkennung genutzt werden. So sollten acht intermolekulare $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen einen Enthalpiebeitrag von 2.4–8 kcal mol⁻¹ zur freien Assoziationsenergie leisten.

Wir haben eine Reihe tripodaler Rezeptoren beschrieben, die Tetraalkylammoniumverbindungen in Chloroform erkennen.^[7] Von diesen Rezeptoren werden die Ammoniumionen-Gäste über $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen gebunden.^[8] Als Acceptoren fungieren die Carbonyl-Sauerstoffatome dreier sekundärer Quadratsäureamide, die zum Zentrum einer tripodalen Struktur orientiert sind, die einem molekularen Enterhaken ähnelt (Abbildung 1). Hier berichten wir über

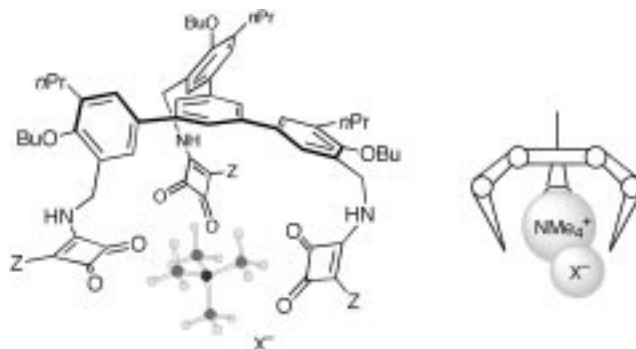


Abbildung 1. Idealisierte Darstellung eines tripodalen Quadratsäureamidkomplexes (links) und seines mechanischen Äquivalents (rechts). Als Gast ist ein Tetramethylammoniumion gezeigt. Z = RNH⁻ (R = Alkyl oder Arylamino); X = BH₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻.

eine Klasse fluoreszierender Verbindungen, die auf diesen Einheiten basieren und mit denen Cholin-Phospholipide nachgewiesen werden können.^[9]

Die Zusammensetzung von Phospholipiden in Zellwänden hat Auswirkungen auf wichtige biologische Prozesse.^[10] Cholin-Phospholipide sind daher bedeutende Zielmoleküle für die molekulare Erkennung. Wir haben eine Quadratsäureamid-Sonde synthetisiert, mit der Cholin-Phospholipide, insbesondere Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC) und Sphingomyelin (SP) nachgewiesen werden können.^[11]

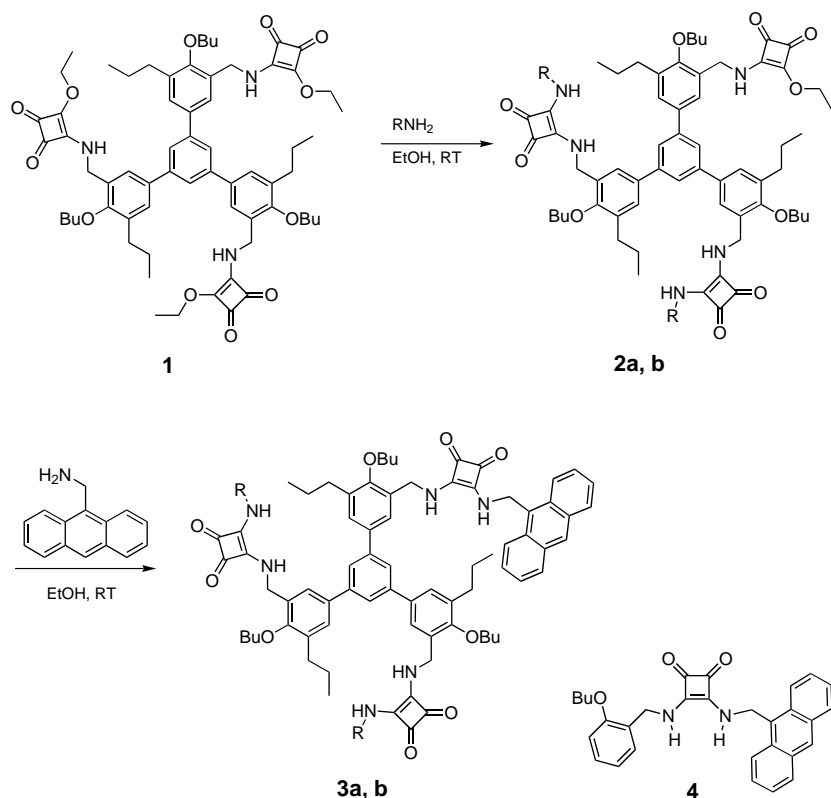
Wir fanden schon früher heraus, daß einfache Tetraalkylammoniumsalze, NR₄X (X = Cl, Br, I, BH₄⁻), in Chloroform 1:1-Komplexe mit diesen tripodalen Quadratsäureamid-Rezeptoren bilden (Abbildung 1). Wir synthetisierten daher zwei ähnliche Moleküle mit der gleichen Quadratsäureamid-gesäumten Bindungstasche und einer Anthraceneinheit als Fluorophor. Dieser tripodale molekulare Enterhaken ist wegen seiner Struktur gut zum Nachweis von Cholin-Phospholipiden geeignet, weil die Komplexbildung mit Konformationsänderungen einhergeht, die die Fluoreszenzintensität des Rezeptors stark beeinflussen.

Die Synthese von **3a** und **3b** wird in Schema 1 skizziert. Die Kondensation des Triesters **1** mit *n*-Octylamin oder 4-(*N,N*-Dimethylamino)anilin in Ethanol lieferte die gemischten Quadratsäureamide **2a** bzw. **2b**. Aus diesen wurden durch weitere Kondensation mit 9-(Aminomethyl)anthracen in Ethanol **3a** und **3b**^[12] in 18 bzw. 26% Ausbeute (nach Reinigung und bezogen auf **1**) erhalten. Als Modellverbindung wurde das Quadratsäureamid **4** hergestellt.

[*] Dr. A. Costa, S. Tomàs, R. Prohens, Dr. P. Ballester
Departament de Química, Universitat de les Illes Balears
E-07071 Palma de Mallorca, Illes Balears (Spanien)
Fax: (+34) 971-173426
E-mail: dquact0@ps.uib.es

Dr. G. Deslongchamps
Department of Chemistry, University of New Brunswick
Fredericton, NB E3B 6E2 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Enseñanza Superior (Fördernummern PB95-341 und PB96-143) und vom spanischen Erziehungsministerium (Doktorandenstipendium für R.P.) gefördert.



Schema 1. Synthese von **3a** ($R = n$ -Octyl) und **3b** ($R = 4$ -(N,N -Dimethylamino)phenyl). RT = Raumtemperatur.

3a und **3b** sind in CDCl_3 bis zu Konzentrationen von 10^{-3} M löslich, ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten aber wegen des Auftretens breiter Signale nicht zugeordnet werden. Wir vermuten, daß sich mehrere Konformere langsam ineinander umwandeln und zudem intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Quadratsäureamideinheiten vorhanden sind.^[13] Wurden Ammoniumsalze wie Benzyltrimethylammoniumbromid (BTABr), DPPC und SP zugesetzt, so waren Schlüsselsignale von **3a** und **3b** schärfer und in charakteristischer Weise verschoben, was auf eine Komplexbildung hinweist. Die durch die Komplexbildung hervorgerufenen Verschiebungen im NMR-Spektrum bei Zusatz von DPPC und SP folgten den gleichen Trends wie beim einfachen Gastmolekül BTABr, was darauf schließen läßt, daß die Ammoniumgruppe von DPPC und SP wirklich im Innenraum der tripodalen Verbindung **3a** gebunden wird.

Trotz der durch die Komplexbildung hervorgerufenen NMR-Signal-Verschiebung wurde für eine exaktere Bestimmung der Assoziationskonstanten die Fluoreszenzspektrophotometrie gewählt. Die unter Steady-state-Bedingungen in CHCl_3 aufgenommenen Fluoreszenzspektren von **3a**, **3b** und **4** (Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 369 \text{ nm}$) weisen einen strukturierten Satz von Banden auf (Abbildung 2a), den wir der Anthrylgruppe zuordnen. Intensitätsmaxima treten bei $400, 421$ und $441 \pm 2 \text{ nm}$ auf. Die Intensitäten sind dabei recht unterschiedlich: Das Emissionsspektrum von **3a** ähnelt stark dem von Modellverbindung **4**, die Intensität der Banden von **3b** ist aber ungefähr achtmal niedriger als die der Banden von **3a**, was auf einen Selbstlöschungsmechanismus in **3b** hindeutet. Der Grund für diese intramolekulare Löschung dürfte

eine geringe Energiedifferenz zwischen der p -Dimethylaminoanilingruppe als starkem Elektronendonator und dem Anthrylrest als Acceptor sein.^[10b, 14] Wir beobachteten eine ähnliche Fluoreszenzlöschung, wenn 4-(N,N -Dimethylamino)anilin im Überschuß zu einer Lösung von **4** in CHCl_3 gegeben wurde.

Nach Zusatz von DPPC zu einer Lösung von **3a** in CHCl_3 wurde die Fluoreszenzemission von **3a** sofort schwächer (Abbildung 2b). Sofern der Einfluß dynamischer Lösch- oder anderer Prozesse klein ist,^[15] muß die DPPC-abhängige Löschung von einer Konformationsänderung bei der Komplexbildung begleitet sein.

Titrationen^[16] mit DPPC, SP und BTABr in CHCl_3 belegen, daß die gemessenen Intensitätsänderungen eine Folge der Komplexbildung sind. Wir gehen von einer stöchiometrischen 1:1-Komplexbildung aus, weil dies mit der Änderung der Fluoreszenzintensität bei Zugabe der Ammoniumsalze konsistent ist und bei Zugabe eines Äquivalents des Gastes eine Signalsättigung eintrat. Sofern dies möglich war, wurden die Assoziationskonstanten auch durch UV-Absorptionsmessungen ge-

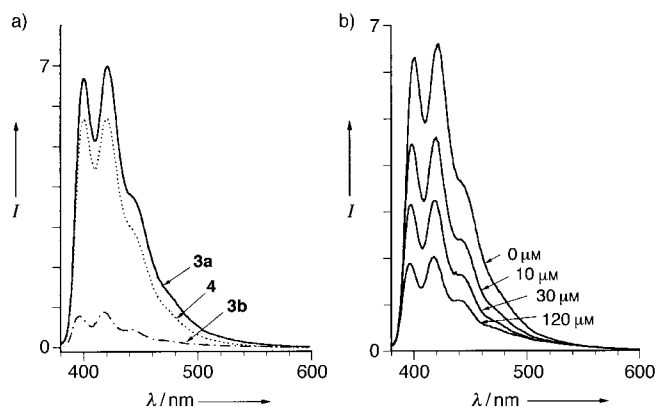


Abbildung 2. a) Fluoreszenzspektren von **3a**, **3b** und **4** ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) bei konstanter Konzentration ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$). b) Von oben nach unten: Fluoreszenzspektren von **3a** ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$) vor und nach Zugabe von DPPC bis zur angegebenen Konzentration.

stützt.^[17] Beispielsweise lieferte die Titration von **3a** mit DPPC und SP Werte für die Assoziationskonstante von 70000 ± 8100 bzw. $55000 \pm 2900 \text{ M}^{-1}$, die den durch Messung der Fluoreszenzemission erhaltenen stark ähneln.

Für die Bindung von DPPC und SP an **3a** oder **3b** (Tabelle 1) wurden größere Assoziationskonstanten gemessen als für die von BTABr oder einem anderen der untersuchten Ammoniumsalze. Wegen der hohen Emissionsintensität und der ausgeprägten Fluoreszenzlöschung bei der Komplexbildung mit Ammoniumsalzen ist **3a** gut für einen Nachweis cholinhaltiger Phospholipide wie DPPC und SP

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_a [a] und Änderungen der Fluoreszenzintensität ΔI für die Assoziation der Rezeptoren **3a** und **3b** mit ausgewählten Tetraalkylammonium-Zellwandbestandteilen sowie BTABr.

| NR ₄ ⁺ | Verb. | K_a [M ⁻¹] | ΔI [%] |
|------------------------------|-----------|--------------------------|----------------|
| BTABr | 3a | 10000 ± 1000 | –66 |
| BTABr | 3b | 35000 ± 4000 | –47 |
| DPPC | 3a | 81000 ± 5700 | –86 |
| DPPC | 3b | 158000 ± 28000 | –51 |
| SP | 3a | 53000 ± 5900 | –60 |
| SP | 3b | 111000 ± 19000 | –26 |

[a] In CHCl₃ bei 22 °C. Die Fehler wurden für ein Konfidenzintervall von 95 % berechnet.

geeignet. Die Intensität der Fluoreszenzemission von **3b** nimmt mit steigender Ammoniumsalzkonzentration ebenfalls ab. Ferner trat bei der Komplexbildung eine unstrukturierte Emissionsbande bei 540 nm auf, die dem Excimer zugeschrieben wird. Diese Bande ist allerdings leider zu schwach für einen Nachweis der Ammoniumsalze.

Der Rezeptor **3a** reagiert auch selektiv auf andere Bestandteile von Zellmembranen. In Abbildung 3 werden die Fluoreszenzintensitäten von **3a** nach Zugabe anderer Phos-

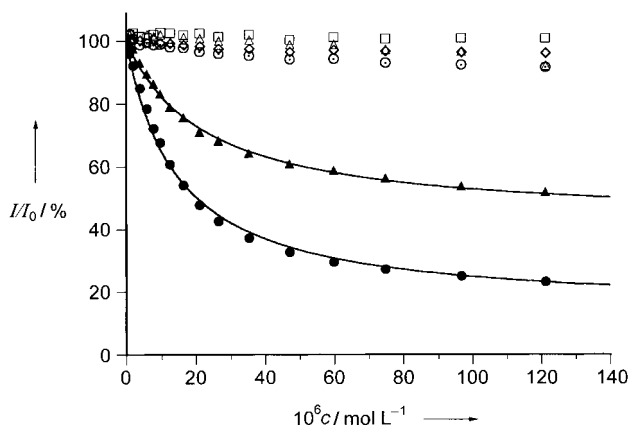


Abbildung 3. Experimentelle (Punkte) und berechnete Fluoreszenzkurven für die Titration von **3a** mit den Phospholipiden DPPC (●), SP (▲), PS (△), PE (◇), PI (○) und Cholesterin (□). Die Versuchsbedingungen entsprachen den in Abbildung 2 angegebenen. Die Intensitätsänderungen wurden beim Emissionsmaximum von 421 nm gemessen.

pholipide einschließlich Phosphatidylserin (PS), Phosphatidylethanolamin (PE) und Phosphatidylinositol (PI) verglichen. Der Einfluß von Cholesterin wurde wegen dessen ubiquitären Vorkommens in Zellmembranen ebenfalls untersucht. Die Änderung der Fluoreszenz von **3a** wurde zum Nachweis von PC und SP im Mikromolbereich in künstlichen Gemischen von Zellmembranlipiden eingesetzt. Mit dem Verfahren kann auch der Gehalt an Cholin-Phospholipiden in Chloroformextrakten gemessen werden, die direkt von Zellbestandteilen gewonnen wurden.^[18]

Das Vorliegen von C=O...NR₄⁺ anstelle von NH...OP(O)OR₂-Wechselwirkungen im Zentrum des tripodalen Komplexes DPPC·**3a** ist vielleicht nicht überraschend, weil die positive Ladung der NR₄⁺-Gruppe auf die vier Kohlenstoffatome verteilt wird^[19] und bis zu zwölf CH...O-Wechselwirkungen in DPPC·**3a** möglich sind. Die Bindung von PS,

PE und PI an **3a** ist dagegen nur schwach (Abbildung 3). Die Ursache der Selektivität der Bindung von DPPC an **3a** ist derzeit nicht genau bekannt. Wenn DPPC zwischen zwei der drei Quadratsäureamid-, „Arme“ eingelagert wird (wobei die R₄N⁺-Gruppe weiterhin gebunden bliebe), sind sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Phosphat-Sauerstoffatomen und den Quadratsäureamid-NH-Gruppen von **3a** möglich. Ferner sollte die Bindung von **3a** an BTABr die Translationsfreiheit des Bromidions um das BTA-Kation herum einschränken. Dieser entropisch ungünstige Beitrag fehlt bei der DPPC-Komplexierung.^[20] So läßt sich erklären, warum die freie Energie der Bindung von DPPC 1.2 kcal mol⁻¹ größer ist als die von BTABr.

Wir haben einen fluoreszierenden Sensor mit Quadratsäurediamid-Einheiten als Bindungsstellen konstruiert, mit dem ausgewählte Cholin-Phospholipide nachgewiesen werden können. Gegenwärtig untersuchen wir die Eigenschaften ähnlicher, auf Quadratsäureamiden basierender Systeme zum Nachweis anderer wichtiger Biomoleküle.

Eingegangen am 29. Dezember 1998,
veränderte Fassung am 25. März 1999 [Z 12837]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2208–2211

Stichwörter: Fluoreszenzsensoren • Molekulare Erkennung • Phospholipide • Quadratsäure • Supramolekulare Chemie

- a) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 163–170; b) M. Meot-Ner, C. A. Deakyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 469–474.
- a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441–449; b) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 290–296; c) R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5063–5070. Für neuere Beiträge zu CH...O-Wechselwirkungen in Kristallen siehe: d) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9339–9340; e) T. Steiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1315–1319; f) T. Steiner, E. B. Starikov, A. M. Amado, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1321–1326; g) P. Seiler, L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 1047–1058; h) E. M. D. Keegstra, A. L. Spek, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, *Chem. Commun.* **1998**, 1633–1634.
- a) M. C. Wahl, M. Sundaralingam, *Trends Biochem. Sci.* **1997**, 97–101; b) Y. Mandel-Gutfreund, H. Margalit, R. L. Jernigan, V. B. Zhurkin, *J. Mol. Biol.* **1998**, 277, 1129–1140; c) Z. S. Derewenda, L. Lee, U. Derewenda, *J. Mol. Biol.* **1995**, 252, 248–262.
- Für ein jüngeres Beispiel des Beitrags einer CH...O-Wechselwirkung zur biomolekularen Erkennung in Lösung siehe: a) J. Marfurt, C. Leumann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 184–187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 175–177. Intramolekulare CH...O-Bindungen wurden in Lösung zur Hinderung der Rotation um die Amidbindung von Harnstoffen und Amiden eingesetzt: b) M. J. Kamlet, J.-L. M. Aboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877–2887; c) J. A. Erickson, J. I. McLoughlin, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1626–1631; d) P. J. Smith, M. V. Reddington, C. S. Wilcox, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6085–6088; siehe auch: e) Y. Nagawa, T. Yamagaki, N. Hiroshi, M. Nakagawa, T. Tezuka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1393–1396.
- J. J. Novoa, P. Constans, M.-H. Whangboo, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 640–641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 588–589; siehe auch Lit. [1a].
- R. A. Musah, G. M. Jensen, R. J. Rosenfeld, D. E. McRee, D. B. Goodin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9083–9084.
- S. Tomàs, R. Prohens, M. Vega, M. C. Rotger, P. M. Deyà, P. Ballester, A. Costa, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9394–9401.
- Durch ¹H-NMR-ROESY-Experimente wurde bestätigt, daß sich RNMe₃⁺X⁻-Salze im Hohlraum befinden. Molecular-modeling-Untersuchungen (MacroModel 5.0) deuten darauf hin, daß wenigstens zwölf CH...O-Kontakte (3.0 > d_{CO} < 4.0 Å) möglich sind.

- [9] a) A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 649–652; b) A. P. de Silva, H. Q. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [10] a) O. R. Calderon, G. H. DeVries, *J. Neurosci. Res.* **1997**, *49*, 372–380; b) E. Fodor, R. H. Jones, C. Buda, K. Kitajka, I. Dey, T. Farkas, *Lipids* **1995**, *30*, 1119–1126; c) F. M. Ruggiero, F. Cafagna, V. Petruzzella, M. N. Gadaleta, E. Quagliariello, *J. Neurochemistry* **1992**, *59*, 487–491.
- [11] Über die Erkennung von Phosphatidylethanolamin durch ein natürliches Polypeptid in biologischen Membranen wurde berichtet: K. Emoto, T. Kobayashi, A. Yamaji, H. Aizawa, I. Yahara, K. Inoue, M. Umeda, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, *93*, 12867–12872.
- [12] **3a**: Schmp. 160 °C; ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 24 °C, TMS): δ = 8.76 (s, 1H, Anthryl-H10), 8.53 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 8.23 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 7.75–7.65 (m, 13H, Spacer und Anthryl-ArH), 7.65–7.16 (br., 6H, NH), 5.88 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 2H, Anthryl-NCH₂), 4.90 (m, 6H, Spacer-NCH₂), 3.92 (t, ³J(H,H) = 6.10 Hz, 4H, OBU), 3.87 (t, ³J(H,H) = 5.88 Hz, 2H, OBU), 3.54 (m, 4H, Octyl-NCH₂), 2.72 (m, 6H, ArCH₂CH₂CH₃), 1.87–1.51 (m, 22H, CH₂-Kette), 1.25 (m, 20H, CH₂-Kette), 1.05 (m, 18H, CH₃), 0.87 (m, 6H, CH₃); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol (NOBA)): *m/z* (%): 1435 (100) [*M*⁺], 1436 (95) [*M*+H⁺], 1437 (55) [*M*+2H⁺]; Elementaranalyse: C₉₁H₁₁₄N₆O₉: gef. (ber.): C 76.14 (76.12), H 8.07 (8.00), N 5.70 (5.85). – **3b**: Schmp. 220 °C; ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 24 °C, TMS): δ = 9.53 (s, 2H, NH), 8.74 (s, 1H, Anthryl-H10), 8.53 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 8.21 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 7.85–7.50 (m, 17H, Spacer, Anthryl-ArH und NH), 7.32 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.77 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 4H, ArH), 5.86 (d, ³J(H,H) = 5.4 Hz, 2H, Anthryl-NCH₂), 4.97 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, Spacer-NCH₂), 4.84 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 2H, Spacer-NCH₂), 3.94 (t, ³J(H,H) = 6.10 Hz, 4H, OBU), 3.83 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2H, OBU), 2.90 (s, 12H, N(CH₃)₂), 2.75 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 4H, ArCH₂CH₂CH₃), 2.61 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, ArCH₂CH₂CH₃), 1.88–1.50 (m, 18H, CH₂-Kette), 1.02 (m, 18H, CH₃); FAB-MS (NOBA): *m/z* (%): 1449 (95) [*M*⁺], 1450 (100) [*M*+H⁺], 1451 (50) [*M*+2H⁺]; Elementaranalyse: C₉₁H₁₀₀N₈O₉: gef. (ber.): C 75.10 (75.39), H 6.93 (6.95), N 7.71 (7.73).
- [13] Die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen wurde auch bei Rezeptoren auf Harnstoffbasis nachgewiesen: a) J. Scheerder, J. P. M. van Duynhoven, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1090; b) K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 12403–12407.
- [14] a) S. Zhang, M. J. Lang, S. Goodman, C. Durnell, V. Fidler, G. R. Fleming, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9042–9051; b) M. R. Wasielewski, D. W. Minsek, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2823–2824.
- [15] Diese Annahme wird durch die lineare Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität und der Konzentration von **3a** gestützt, mit einer Grenzkonzentration von 1.0×10^{-4} M.
- [16] Die Fluoreszenztitrationsdaten wurden mit der Kurvenanpassungs-Software Peakfit 3.0 (Jandel Scientific) untersucht.
- [17] Die UV-Titrations wurden durchgeführt, indem Änderungen in der Absorption von **3a** (2×10^{-5} M) bei Zugabe von BTABr, DPPC und SP (ca. 2×10^{-4} M) gleichzeitig bei fünf Wellenlängen (294, 296, 298, 300, 302 ± 2 nm) gemessen wurden. Die UV-Daten wurden mit dem Programm HOSTEST 5.0 analysiert, siehe C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1990**, S. 123.
- [18] Die ersten Experimente wurden mit mitochondrialen Lipiden aus Rattenleberextrakten durchgeführt. Siehe R. B. Gennis, *Biomembranes, Molecular Structure and Function* (Hrsg.: C. R. Cantor), Springer, New York, **1989**, S. 1–18.
- [19] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1026–1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 994–998.
- [20] H. Mo, A. Wang, P. S. Wilkinson, T. C. Pochapsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11666–11673.

Erste experimentelle Bestimmung einer thermochemischen Größe einer Seaborgiumverbindung**

Andreas Türler,* Willy Bröchle, Rugard Dressler, Bernd Eichler, Robert Eichler, Heinz W. Gäggeler, Markus Gärtner, Jean-P. Glatz, Kenneth E. Gregorich,* Siegfried Hübener,* Dieter T. Jost, Vyacheslav Ya. Lebedev, Valeria G. Pershina, Matthias Schädel,* Steffen Taut, Sergeij N. Timokhin, Norbert Trautmann, Annett Vahle und Alexander B. Yakushev*

Das Periodensystem enthält derzeit 112 Elemente. Gegenwärtig ist Element 106, nun offiziell Seaborgium (Sg) genannt,^[1] das schwerste Element, dessen chemische Eigenschaften experimentell untersucht worden sind.^[2] Sg verhielt sich in gruppenspezifischen Trenngängen sowohl in der wäßrigen als auch in der Gasphase wie ein typisches Element der Gruppe 6 des Periodensystems, d. h. ähnlich wie Mo oder W. Dieses Resultat ist nicht trivial, denn in Untersuchungen der beiden leichteren Transactinoidenelemente Rutherfordium^[1] (Rf, Element 104) und Dubnium^[1] (Db, Element 105) wurden unerwartete chemische Eigenschaften beobachtet, die auf den Einfluß von relativistischen Effekten zurück-

[*] Dr. A. Türler, Dr. R. Dressler, Prof. B. Eichler, R. Eichler, Prof. H. W. Gäggeler, M. Gärtner, Dr. D. T. Jost
Labor für Radio- und Umweltchemie, Paul-Scherrer-Institut
CH-5232 Villigen PSI (Schweiz)
und
Departement für Chemie- und Biochemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41)56-310-44-35
E-mail: Andreas.Tuerler@psi.ch

Dr. K. E. Gregorich
Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, CA94720 (USA)

Dr. S. Hübener, Dr. S. Taut, Dr. A. Vahle
Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Rossendorf
D-01314 Dresden

Dr. M. Schädel, Dr. W. Bröchle, Dr. V. G. Pershina
Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH
Planckstraße 1, D-64291 Darmstadt

Dr. A. B. Yakushev, Dr. V. Ya. Lebedev, Dr. S. N. Timokhin
Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear
Research, Dubna (Rußland)

Dr. J.-P. Glatz
European Commission, Directorate General JRC, Institute for
Transuranium Elements
D-76125 Karlsruhe

Dr. N. Trautmann
Institut für Kernchemie der Universität
D-55099 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom deutschen Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und von der Chemical Sciences Division des Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy, unterstützt. Die Autoren danken der letztgenannten Institution insbesondere für die Bereitstellung des ²⁴⁸Cm-Targetmaterials im Rahmen des Programms zur Produktion von Transplutoniumnelementen am Oak Ridge National Laboratory. Wir danken dem Transuraninstitut Karlsruhe für die Lagerung von ²⁵²Cf und die chemische Abtrennung von ²⁴⁸Cm, den Mitarbeitern der Kernchemie Mainz für die Präparation eines ²⁴⁸Cm-Targets sowie der Beschleunigermannschaft des GSI-UNILAC für die Produktion von ²²Ne-Strahlen hoher Intensität.