

DOI: 10.1002/ange.200500896

## Modelle möglicher (AH)G(AH)G-Nucleobasenquartette\*\*

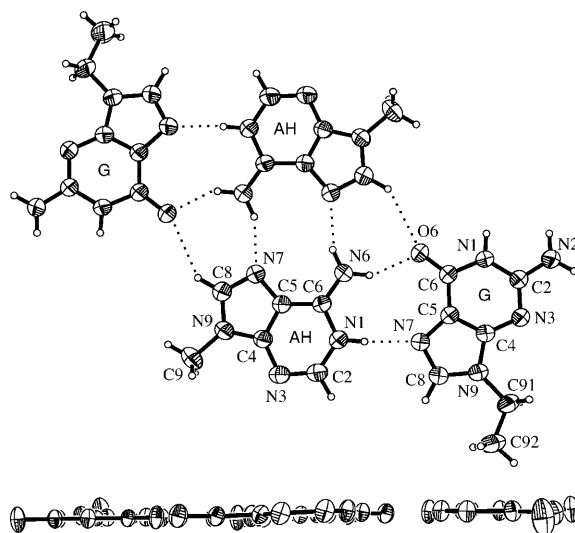
Pilar Amo-Ochoa, Pablo J. Sanz Miguel, Patrick Lax, Inés Alonso, Michael Roitzsch, Félix Zamora\* und Bernhard Lippert\*

Die Existenz von Nucleobasenquartetten aus vier gleichen Basen wie Guanin (G), Adenin (A), Thymin (T) und Uracil (U) in mehrsträngigen Nucleinsäurestrukturen ist mittlerweile etabliert, und die mögliche Relevanz solcher (auch Tetraden genannter) Quartette in Biologie und Medizin wird zunehmend anerkannt.<sup>[1–3]</sup> Guaninquartette (G<sub>4</sub>) können durch die Faltung eines einzelsträngigen Oligonucleotids oder durch die Assoziation von vier Einzelsträngen, von zwei Haarnadel („Hairpin“-) Strukturen oder von zwei cyclischen Oligonucleotiden gebildet werden; ihre außergewöhnliche Stabilität fördert die Bildung weiterer Quartette durch Basenstapelung. Dies gilt ebenso für gemischte Nucleobasenquartette wie CGCG,<sup>[1]</sup> TATA<sup>[2a]</sup> und GCAT.<sup>[4]</sup> Überraschenderweise wird die Existenz von AGAG-Quartetten noch immer kontrovers diskutiert,<sup>[5]</sup> obwohl bereits vier verschiedenartige AG-Fehlpaarungen in Nucleinsäurestrukturen gefunden und charakterisiert wurden.<sup>[6]</sup>

Wir berichten hier über die Kristallstrukturen zweier eng verwandter Quartette, die jeweils zwei protonierte Adenin-

Modellnucleobasen (9-Methyladeninium, 9-MeAH<sup>+</sup>, „AH“) und zwei 6-Oxopurinbasen (9-Ethylguanin, 9-EtGH, „G“, oder 9-Methylhypoxanthin, 9-MeHxH, „Hx“) enthalten. Zudem schildern wir die Resultate von Ab-initio-Rechnungen für das Modellquartett aus zwei 9-Ethyladeninium- und zwei 9-Methylguanin-Modellnucleobasen, die die Existenz des beobachteten Quartetts in der Festphase stützen und darüber hinaus auf die Existenz einer zweiten Variante hinweisen.

[[{(9-MeAH)(9-EtGH)}<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**) und [[{(9-MeAH)(9-MeHxH)}<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**2**) wurden aus einer Ethanol/Wasser-Mischung isoliert.<sup>[7]</sup> Abbildung 1 zeigt **1** aus zwei Perspekti-



**Abbildung 1.** Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) des kationischen Nucleobasenquartetts [(9-MeAH)(9-EtGH)]<sub>2</sub><sup>2+</sup> (**1**) mit Bezeichnung der Atome und Darstellung der acht intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Basen. [(9-MeAH)(9-MeHxH)]<sub>2</sub><sup>2+</sup> (**2**) ist strukturell nahezu identisch und nicht gezeigt.

ven. Die Struktur der verwandten Verbindung **2** sieht sehr ähnlich aus und ist in den Hintergrundinformationen zu finden. Beide Quartette<sup>[8]</sup> bestehen aus einem zentralen, zentrosymmetrischen 9-Methyladeninium-Dimer mit Wasserstoffbrücken zwischen <sup>AH</sup>N7 und <sup>AH</sup>N6H<sub>2</sub>. Jede der beiden 6-Oxopurinbasen bildet mit <sup>G</sup>N7 und <sup>G</sup>O6 Wasserstoffbrücken zu <sup>AH</sup>N1H und <sup>AH</sup>N6H<sub>2</sub> je eines 9-Methyladeniniums. Die Abstände der Stickstoff- und Sauerstoffatome in den Wasserstoffbrücken NH...N und NH...O in **1** und **2** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie liegen im Bereich von Abständen, wie sie üblicherweise in Nucleobasenpaaren, unter anderem in Watson-Crick-Paaren, gefunden werden.<sup>[9]</sup> In **1** sind die Wasserstoffbrücken zwischen dem GAH<sup>+</sup>-Paar kürzer als die zwischen dem zentralen AH<sup>+</sup>AH<sup>+</sup>-Paar. Einen ähnlichen Trend findet man für **2**. In beiden Verbindungen ist zusätzlich <sup>AH</sup>C8H der Adeninium-Ionen in schwachen Wasserstoffbrücken zu <sup>G/Hx</sup>O6 des Guanins bzw. Hypoxanthins involviert. Diese Kontakte haben zwar eine deutlich größere Länge als gewöhnliche NH...N- und NH...O-Wasserstoffbrücken (Tabelle 1), sie genügen aber noch den Kriterien für CH...O-Wasserstoffbrücken, wie man sie in anderen Assoziaten von Nucleobasen findet.<sup>[10]</sup>

[\*] Dr. F. Zamora

Departamento de Química Inorgánica  
Universidad Autónoma de Madrid  
28049 Madrid (Spanien)  
Fax: (+34) 91-497-4833  
E-mail: felix.zamora@uam.es

Dipl.-Chem. P. J. Sanz Miguel, Dipl.-Chem. P. Lax,  
Dipl.-Chem. M. Roitzsch, Prof. B. Lippert  
Fachbereich Chemie  
Universität Dortmund  
44221 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49) 231-755-3797  
E-mail: bernhard.lippert@uni-dortmund.de

Dr. P. Amo-Ochoa  
Departamento de Tecnología Industrial  
Universidad Alfonso X „El Sabio“  
28691 Villanueva de la Cañada, Madrid (Spanien)

Dr. I. Alonso  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad Autónoma de Madrid  
28049 Madrid (Spanien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, UAM (CS13-541A-9-640) sowie MAT (2004-05589-C02-02) für finanzielle Unterstützung und César Pastor für seine Mithilfe bei der Lösung der Struktur von **1**.  
AH = Adeninium-Ion, G = Guanin.

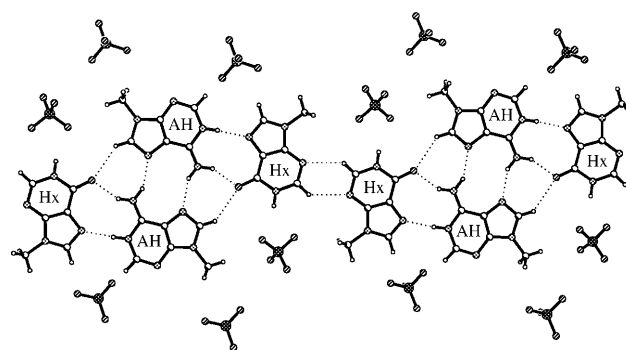
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

**Tabelle 1:** Längen [Å] der Wasserstoffbrücken zwischen den Basen in den Nucleobasenquartetten **1** und **2** und in der berechneten Struktur **I**.

intramolekulare Wasserstoffbrücken				
	<b>1</b>	<b>I</b>		<b>2</b>
AH N7...AH N6	2.860(4)	3.082	AH N7...AH N6	2.842(7)
AH N6...C O6	2.749(4)	2.875	AH N6...Hx O6	2.739(7)
AH N1...C N7	2.833(4)	2.966	AH N1...Hx N7	2.838(7)
AH C8...C O6	3.350(4)	4.085 <sup>[a]</sup>	AH C8...Hx O6	3.318(8)
intermolekulare Wasserstoffbrücken				
	<b>1</b>			<b>2</b>
<sup>G</sup> N2... <sup>G</sup> N3	3.008(4)	–	<sup>Hx</sup> C2... <sup>Hx</sup> N3	3.284(9)

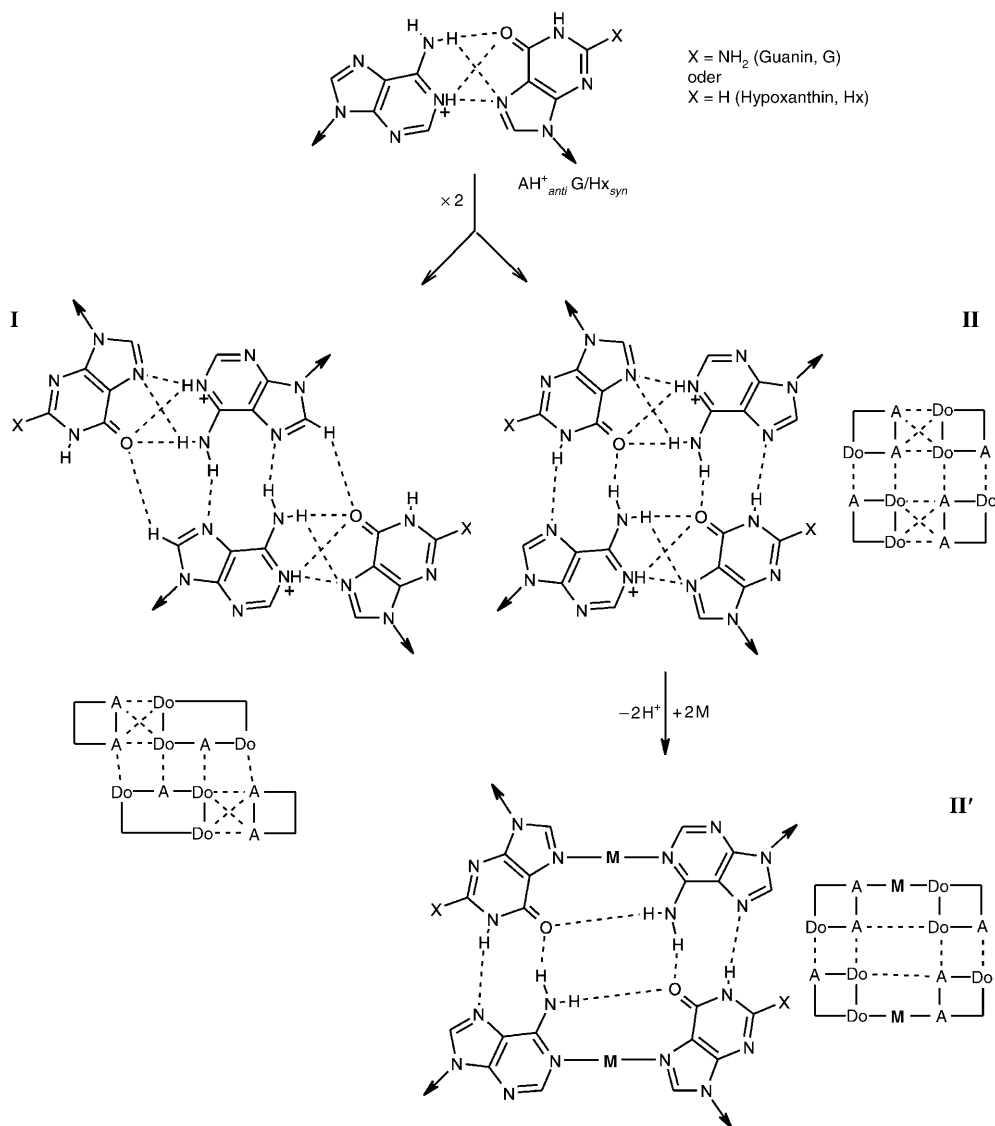
[a] Durchschnittswerte (max. Unterschiede  $\pm 0.002$  Å).

Beide Quartette sind fast völlig flach; die maximale Abweichung einzelner Atome von der gemittelten Ebene beträgt  $\leq 0.03$  Å. Die Basenquartette sind untereinander über Wasserstoffbrücken zwischen den so genannten „Zuckeranten“ der 6-Oxopurine (<sup>G</sup>N3 und <sup>G</sup>N2H<sub>2</sub> in **1** bzw. <sup>Hx</sup>N3



**Abbildung 2.** Unendliche Bandstruktur des Basenquartetts **2**. Verbindung **1** zeigt ein sehr ähnliches Assoziationsmuster. Perchlorat-Anionen verbinden benachbarte Bänder über Wasserstoffbrücken.

und <sup>Hx</sup>C2H in **2**) verknüpft und bilden somit unendlich lange Bänder (Abbildung 2 und Hintergrundinformationen). Hier ist das Auftreten von CH...N-Kontakten (in **2**) bemerkens-



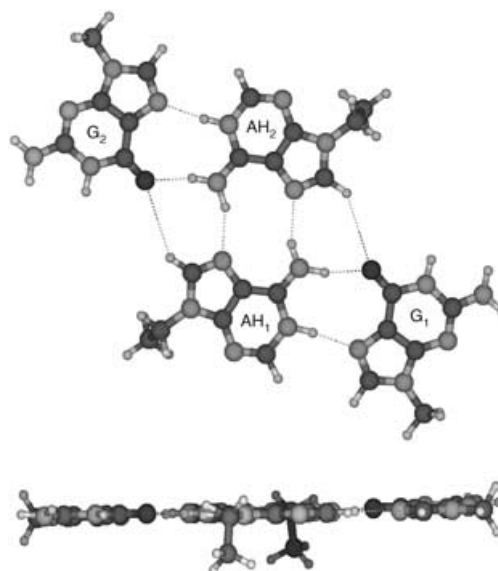
**Abbildung 3.** Zusammenhang zwischen  $\text{AH}^+_{\text{anti}}/\text{G}/\text{Hx}_{\text{syn}}$ -Fehlpaar (oben), den Basenquartetten **I** und **II** (Mitte) sowie einem metallhaltigen Quartett **II'** (unten). Sekundärelektrostatik Wechselwirkungen sind durch überkreuzte gestrichelte Linien wiedergegeben.

wert. Ähnliche Wasserstoffbrückenmuster und vergleichbare Abstände werden ebenfalls in  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexen dieser Nucleobasen realisiert.<sup>[11]</sup> Lässt man die großen Abstände für die Wechselwirkung zwischen  $^{\text{AH}}\text{C8H}$  von 9-MeAH<sup>+</sup> und  $^{\text{G}}\text{O6}$  der 6-Oxopurine (in **1** und **2**) außer Acht, so sind die intermolekularen Abstände (zwischen Nucleobasen unterschiedlicher Quartette) zwischen  $^{\text{AH}}\text{N3}$  und  $^{\text{G}}\text{N2H}_2$  (**1**) bzw.  $^{\text{Hx}}\text{C2H}$  (**2**) deutlich größer als die übrigen, intramolekularen Abstände (innerhalb eines Quartetts). Dies unterstreicht, dass **1** und **2** als Quartette anzusehen sind.

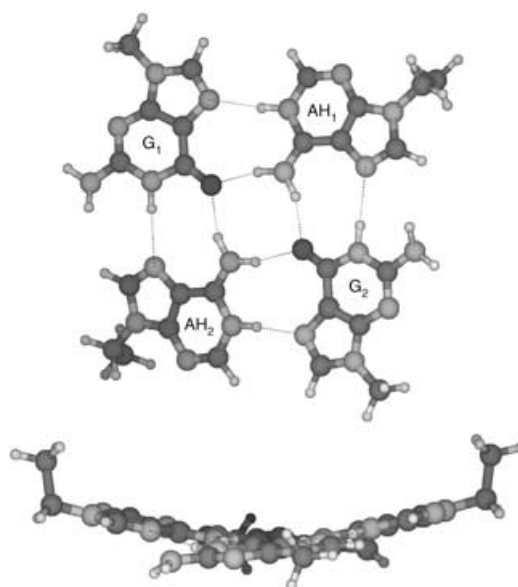
Die Packung der einzelnen Bänder in **1** und **2** ist unterschiedlich. In beiden Strukturen liegen die Bänder in einem Abstand von ca. 3.4 Å übereinander und bilden dabei Stapel. Diese Stapel sind leicht geneigt (75° in **1**, 77° in **2**) und durch die tetraedrischen Gegenionen ( $\text{BF}_4^-$  in **1**,  $\text{ClO}_4^-$  in **2**) getrennt. Während in **1** jedoch benachbarte Stapel parallel ausgerichtet sind, ist in **2** nur jeder zweite Stapel parallel. Direkt aneinander grenzende Stapel stehen in einem Winkel von 65° zueinander (siehe Hintergrundinformationen). Eine Analyse der Wasserstoffbrücken in **2** ergibt, dass mit Ausnahme von  $^{\text{Hx}}\text{C8H}$  alle Protonen der beiden Nucleobasen, die nicht bereits an Wasserstoffbrücken zu anderen Nucleobasen beteiligt sind, Wasserstoffbrücken zu den  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen bilden (die  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen zeigen hier keine Fehlordnung):  $^{\text{Hx}}\text{N1H}$  und  $^{\text{Hx}}\text{C9CH}_3$  sowie  $^{\text{A}}\text{C2H}$  und  $^{\text{A}}\text{C9CH}_3$  von 9-MeAH<sup>+</sup> bilden solche Kontakte; ihre Abstände liegen zwischen 3.0 und 3.4 Å (siehe Hintergrundinformationen).

Die Bildung der Basenquartette **1** und **2** kann als Assoziation zweier  $\text{AH}^+_{\text{anti}}/\text{G}/\text{Hx}_{\text{syn}}$ -Fehlpaare<sup>[12]</sup> aufgefasst werden (Abbildung 3). Dabei existieren zwei mögliche Anordnungen (**I**, **II**) der Dimerisierung, die durch eine einfache Gleitbewegung der Fehlpaare ineinander überführt werden können. In beiden Fällen werden Wasserstoffbrücken zwischen Wasserstoffbrückendonoren (Do) und Acceptorgruppen (A) gebildet, was zu vorteilhaften sekundären elektrostatischen Wechselwirkungen führt,<sup>[13]</sup> deren Verteilung allerdings jeweils verschieden ist. Anordnung **I** wird bei **1** und **2** realisiert. Anordnung **II** kombiniert zwei der vier möglichen Fehlpaarungen zwischen A und G, nämlich  $\text{AH}^+_{\text{anti}}/\text{G}_{\text{syn}}$ <sup>[12]</sup> und  $\text{A}_{\text{syn}}/\text{G}_{\text{anti}}$ ,<sup>[14]</sup> wobei das Adenin im zweiten Paar protoniert ist. Wie gezeigt wurde, lassen sich beide Fehlpaare problemlos in B-DNA einbauen.

Mithilfe des Programms Gaussian<sup>[15]</sup> wurden die Strukturen **I** und **II** energieminiert (RHF/6-31G\*, siehe Hintergrundinformationen). In allen Fällen bestätigen Frequenzrechnungen, dass die erhaltenen Strukturen Energieminima darstellen. Die Ergebnisse für **I** und **II** sind in den Abbildungen 4 und 5 gezeigt. **I** ist um 23.29 kJ mol<sup>-1</sup> instabiler als **II**.<sup>[16]</sup> Die Längen der Wasserstoffbrücken in **I** zeigen vergleichbare Tendenzen wie in **1** (Tabelle 1), die absoluten Längen sind in der berechneten Struktur jedoch größer. Dies gilt insbesondere für das zentrale Paar der intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen  $^{\text{AH}}\text{N7}$  und  $^{\text{AH}}\text{N6}$ . Das Alkylierungsmuster der in den Rechnungen zu **I** und **II** verwendeten Basen (9-EtAH<sup>+</sup> und 9-MeGH) wurde so gewählt, dass ein direkter Strukturvergleich zu einer von uns charakterisierten Festkörperstruktur eines metallierten, gemischten Adenin/Hypoxanthin-Quartetts<sup>[17]</sup> (**II'** in Abbildung 3) möglich ist. In dieser Verbindung, in der die aciden  $^{\text{AH}}\text{N1H}$ -Protonen der beiden



**Abbildung 4.** Energieminimierte Gasphasenstruktur (Gaussian) von  $[\{(9\text{-EtAH})(9\text{-MeGH})\}_2]^{2+}$  (**I**) mit Blick von oben und von der Seite. Berechnete Längen der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 1 aufgelistet.

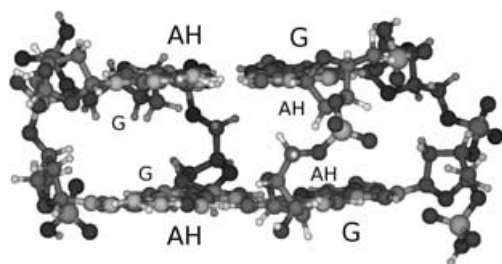


**Abbildung 5.** Energieminimierte Gasphasenstruktur (Gaussian) von  $[\{(9\text{-EtAH})(9\text{-MeGH})\}_2]^{2+}$  (**II**) mit Blick von oben und von der Seite. Berechnete Längen der Wasserstoffbrücken [Å]:  $^{\text{AH}}\text{N6}\cdots^{\text{G}}\text{O6}$  2.877,  $^{\text{AH}}\text{N1}\cdots^{\text{G}}\text{N7}$  3.013,  $^{\text{AH}}\text{N6}\cdots^{\text{G}}\text{O6}$  2.910,  $^{\text{AH}}\text{N7}\cdots^{\text{G}}\text{N1}$  3.212. Die anderen Wasserstoffbrücken sind entweder identisch oder unterscheiden sich um weniger als 0.001 Å. Das Quartett weist eine leichte Sattelform auf, in der die beiden Guaninbasen nach unten (Diederwinkel 12.6°) und die beiden Adeninbasen nach oben zeigen (Diederwinkel 20.6°).

Adenin-Ionen durch lineare  $\{trans\text{-(NH}_3)_2\text{Pt}^{\text{II}}\}$ -Einheiten ersetzt sind, sind alle vier Nucleobasen coplanar. Die Situation in **II'** ist deutlich anders als in einem AGAG-Quartett, in dem keine der Nucleobasen protoniert vorliegt. Wie von Gu und Leszczynski<sup>[5d]</sup> berichtet und durch unsere eigenen Rechnungen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen), ist ein

solches Quartett V-förmig und nicht planar – folglich sollte es keine Rolle in biologisch relevanten Basenquartetten spielen. Unsere Ergebnisse zeigen allerdings klar, dass eine Protonierung der beiden Adeninbasen in AGAG zu (AH)G(AH)G, wie sie in **II** realisiert ist, zu einer deutlichen Abflachung der V-förmigen Struktur führt (Abbildung 5). Werden die vier Basen in **II** durch Zwangsbedingungen coplanar gehalten, so ist diese Struktur nur um  $4.50 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger günstig als die in Abbildung 5 gezeigte. Dies lässt darauf schließen, dass **II** in viersträngigen Basenanordnungen eingebunden werden kann.

Schwieriger ist hingegen die Frage zu beantworten, wie Struktur **I** in eine viersträngige DNA hineinpassen könnte. Die Tatsache, dass Nucleobasen-Sextette in einen DNA-Quadruplex<sup>[18]</sup> eingebettet sein können, zeigt allerdings, dass eine Verschiebung der Basen innerhalb eines Quadrates **I** in Richtung auf eine Raute **II** kein unüberwindbares Hindernis ist. Darüber hinaus entspricht das zentrale symmetrische  $\text{AH}^+\text{AH}^+$ -Paar den in der Doppelhelix von poly( $\text{AH}^+$ ) poly( $\text{AH}^+$ ) auftretenden Paaren.<sup>[19]</sup> Das Stapeln zweier solcher Quartette **I** ist möglich, wie eine molekülmechanische Berechnung mit HyperChem 6.02 zeigt (Abbildung 6).<sup>[20]</sup> In dem



**Abbildung 6.** Berechnete Struktur (HyperChem 6.02) zweier gestapelter Nucleobasenquartette (AH)G(AH)G (**I**), die durch Phosphodiestergruppen zwischen den identischen Basen verknüpft wurden. Die näher beim Betrachter befindlichen Basen sind mit größeren Buchstaben gekennzeichnet.

so erhaltenen Modell haben die vier zentralen Adenin-Dinucleotide eine parallele Ausrichtung, und die beiden Ebenen sind um  $25^\circ$  gegeneinander gedreht.

Die vier Nucleobasen in dem Purinquantett aus zwei  $\text{AH}^+_{\text{anti}}\text{G}_{\text{syn}}$ -Paaren sind vollständig (Struktur **I**) oder zumindest nahezu vollständig (Struktur **II**) coplanar, im Unterschied zum Purinquantett aus zwei neutralen  $\text{A}_{\text{syn}}\text{G}_{\text{anti}}$ -Paaren. Die exocyclischen  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Gruppen sind nicht an der Quartett-Bildung beteiligt, und Hypoxanthin verhält sich analog. Wie realistisch ist aber die Protonierung einer Nucleobase, hier von Adenin, bei physiologischem pH-Wert? Zweifelsohne können Protonierungsgleichgewichte von Nucleobasen signifikant gestört und somit auch deren  $\text{pK}_s$ -Werte erhöht werden, falls Wasserstoffbrücken die protonierte Nucleobase stabilisieren.<sup>[21]</sup> Das Auftreten hemiprotonierter Cytosin-Fehlpaarungen bei physiologischem pH-Wert<sup>[1]</sup> ist ein Beispiel für dieses Prinzip.

Eingegangen am 10. März 2005

Online veröffentlicht am 5. August 2005

**Stichwörter:** DNA-Strukturen · Nucleobasen · Purinquantette · Wasserstoffbrücken

- [1] D. J. Patel, S. Bouaziz, A. Kettani, Y. Wang in *Oxford Handbook of Nucleic Acid Structure* (Hrsg.: S. Neidle), Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 389.
- [2] a) G. N. Parkinson, M. P. H. Lee, S. Neidle, *Nature* **2002**, *417*, 876; b) P. K. Patel, A. S. R. Koti, R. V. Hosur, *Nucleic Acids Res.* **1999**, *27*, 3836; c) B. Pan, Y. Xiong, K. Shi, M. Sundaralingam, *Structure* **2003**, *11*, 825; d) B. Pan, Y. Xiong, K. Shi, J. Deng, M. Sundaralingam, *Structure* **2003**, *11*, 815.
- [3] J. T. Davis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 668.
- [4] N. Escaja, J. L. Gelpi, M. Orozco, M. Rico, E. Pedrosa, C. Gonzalez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5654.
- [5] a) A. I. H. Murchie, D. M. J. Lilley, *EMBO J.* **1994**, *13*, 993; b) D. Mohanty, M. Bansal, *Biophys. J.* **1995**, *69*, 1046; c) M. C. Shiber, E. H. Braswell, H. Klump, J. R. Fresco, *Nucleic Acids Res.* **1996**, *24*, 5004; d) J. Gu, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1898. In Lit. [5b] wird auf die Möglichkeit der Protonierung der Adeninbasen verwiesen, sie wird allerdings nicht im Detail diskutiert.
- [6] W. N. Hunter, T. Brown in *Oxford Handbook of Nucleic Acid Structure* (Hrsg.: S. Neidle), Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 389.
- [7] **1** wurde aus einer Wasser/Ethanol-Lösung (1:1, 15 mL) mit 9-EtGH, 9-MeA (jeweils 0.21 mmol) und  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  (0.8 mmol) erhalten, nachdem diese Lösung 24 h bei  $80^\circ\text{C}$  erhitzt und nach Filtration 2 d bei  $5^\circ\text{C}$  aufbewahrt wurde. Die farblosen Kristalle von **1** wurden in 63 % Ausbeute erhalten; die Resultate der  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ -Elementaranalyse waren zufrieden stellend. Farblose Kristalle von **2** wurden aus einer Mischung von  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1, 15 mL) mit 9-MeHxH, 9-MeA (jeweils 0.15 mmol) nach einigen Tagen bei Raumtemperatur erhalten. Die Zusammensetzung von **2** wurde röntgenographisch bestätigt.
- [8] Kristallstrukturdaten von **1**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_{20}\text{O}_2\text{B}_2\text{F}_8$ ,  $M_r = 832.35$ , farblose Kristalle, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.4649(2)$ ,  $b = 9.1145(2)$ ,  $c = 12.2988(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.261(1)$ ,  $\beta = 105.124(1)$ ,  $\gamma = 97.024(1)^\circ$ ,  $V = 901.56(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.161 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 4.085 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ . 2988 Reflexe (2514 unabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.07$ ,  $3.75 < \theta < 70.31^\circ$ ) wurden an einem Bruker-SMART-6K-CCD-Dreikreis-Diffraktometer (Rigaku-Drehanode) unter Verwendung eines  $\omega$ -Scans aufgenommen und empirisch absorptionskorrigiert (SADABS: G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2000**). Die unbearbeiteten Intensitäten wurden mit dem Programm SAINT (SAINT + NT Version 6.04, SAX Area Detector Integration Program, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **1997–2001**) integriert, das zugleich eine Lorentz-Korrektur durchführte und Polarisationsseffekte berücksichtigte. Kristallstrukturdaten von **2**:  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_{36}\text{O}_{20}\text{Cl}_4$ ,  $M_r = 1595.06$ , farblose Kristalle, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 8.804(2)$ ,  $b = 8.193(2)$ ,  $c = 24.008(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.85(3)^\circ$ ,  $V = 1688.4(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.573 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.276 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ . 2946 Reflexe (891 unabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.05$ ,  $2.37 < \theta < 26.41^\circ$ ) wurden an einem Enraf-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Datenreduktion und Zellverfeinerung wurden mit den Programmen DENZO und SCALE-PACK (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307) durchgeführt. Beide Strukturen wurden mit Standard-Patterson-Methoden gelöst und mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf  $F^2$ , mit SHELXTL-PLUS (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, **1990**) und SHELXL (G. M. Sheldrick, *SHELXL 97*, Universität Göttingen, **1997**) verfeinert. Mit Ausnahme der Wasserstoffato-



me wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die Fluoro-Liganden in  $\text{BF}_4^-$  von **1** zeigten Rotationsfehlordnung über fünf Positionen. Die Wasserstoffatome lagen entweder in geometrisch berechneten Positionen und wurden mit isotropen Verschiebungsparametern (Riding-Modell) verfeinert, oder sie wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und dann isotrop verfeinert. CCDC-265600 und CCDC-265403 (**1** und **2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

- [9] W. Saenger, *Principle of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**, S. 123.
- [10] a) M. C. Wahl, S. T. Rao, M. Sundaralingam, *Nat. Struct. Biol.* **1996**, 3, 24; b) B. Auffinger, S. Louise-May, E. Westhof, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1181; c) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [11] a) R. K. O. Sigel, E. Freisinger, S. Metzger, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12000; b) E. Freisinger, I. B. Rother, M. S. Lüth, B. Lippert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 3748.
- [12] X. Gao, D. J. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5178.
- [13] a) J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810; b) J. Sartorius, H.-J. Schneider, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1446.
- [14] T. Brown, W. N. Hunter, G. Kreale, O. Kennard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, 83, 2402.
- [15] a) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen; b) Gaussian 03, (Revision C.02), M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [16] Dieser Wert bezieht sich auf die rein elektronische Energie. Berücksichtigt man die Nullpunktsschwingungen, so ist **I** um  $17.23 \text{ kJ mol}^{-1}$  instabiler als **II**.
- [17] M. Roitzsch, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5483.
- [18] A. Kettani, A. Gorin, A. Majumdar, T. Hermann, E. Skripkin, H. Zhao, R. Jones, D. J. Patel, *J. Mol. Biol.* **2000**, 297, 627.
- [19] A. Rich, D. R. Davies, F. H. C. Crick, J. D. Watson, *J. Mol. Biol.* **1961**, 3, 71.
- [20] Hyper Chem Program (Release 6.02), Hypercube, 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601, USA. Nach der Energieminimierung der Struktur des Basenquartetts mit der PM3(tm)-Methode wurden die Methylgruppen an den N9-Positionen entfernt und durch Desoxyribose-Einheiten ersetzt. Diese Ebene wurde anschließend verdoppelt, und beide Quartette wurden dann durch Phosphat-Gruppen (über 5'- und 3'-Enden, Paare von  $(\text{AH})_2\text{G}_2$ -Helices, rechtsgängig und antiparallel) aneinander gebunden. Die externen Zucker-Phosphat-Enden wurden mit AMBER energieminiert. In diesem Fall waren die Nucleobasen eingefroren (AMBER: W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5179).
- [21] P. C. Bevilacqua, T. S. Brown, S.-i. Nakano, R. Yajima, *Biopolymers* **2004**, 73, 90, zit. Lit.