

men umgeben sind. Auch im Falle des Äthylnatriums, das eine Schichtstruktur bildet, liegen isolierte Äthylgruppen vor^[5].

Da die H-Atome ein nur geringes Streuvermögen besitzen, ist ihre Lokalisierung schwierig. Zwei im IR-Spektrum des CH₃K (KBr-Preßlinge) beobachtete νC–H-Frequenzen bei 2805 und 2740 cm⁻¹ lassen eine trigonal-pyramidale Struktur der Methylgruppen vermuten, die demnach als Methylanionen in ein Kationengitter eingebaut sein dürften.

Eingegangen am 11. September und 18. November 1967 [Z 668]

[*] Prof. Dr. E. Weiss und Dipl.-Chem. G. Sauer mann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] VIII. Mitteilung über Metallalkylverbindungen. – VII. Mitteilung: E. Weiss u. R. Wolfrum, Chem. Ber. 101, 35 (1968).

[2] L. Lochmann, J. Pospišil u. D. Lim, Tetrahedron Letters 1966, 257.

[3] G. Wittig u. F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 865 (1958).

[4] E. Weiss u. E. A. C. Lucken, J. organometallic Chem. 2, 197 (1964).

[5] E. Weiss u. G. Sauer mann, unveröffentlicht.

Deprotonierung von Glycinamid in einem ternären Kupfer(II)-Komplex^[1]

Von H. Sigel^[*]

In Cu²⁺-Peptiden und wohl auch in Cu²⁺-Proteinen spielt die deprotonierte Amidgruppe als Haftstelle für das Metallion eine wesentliche Rolle^[2a]. Die Deprotonierung der Amidgruppe in binären Cu²⁺-Peptiden und peptidartigen Komplexen wurde mehrfach studiert (vgl. z.B. ^[2]). Wir untersuchten die Deprotonierung einer solchen Gruppe in einem ternären Cu²⁺-Komplex, der also einem Enzym-Metallion-Substrat-Komplex ähnelt. Als Liganden wählten wir 2,2'-Bipyridyl (Bipy) und Glycinamid (HL).

Bei der Titration^[3] einer 1:1-Lösung von Cu²⁺ und Glycinamidhydrochlorid werden drei Protonen frei. Das erste stammt aus der Ammoniumgruppe des protonierten Glycinamids, das zweite aus der Amidgruppe und das dritte aus einer Hydratwassermolekel^[4]. Bei der Titration einer Lösung, die an Stelle von hydratisiertem Cu²⁺ den Cu²⁺-2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex enthält (dieser ist unter den Titrationsbedingungen zu mehr als 99,4 % ausgebildet), werden nur zwei Protonen frei, von denen das zweite wiederum von der Deprotonierung der Amidgruppe herrührt. Die Freisetzung eines weiteren Protons unterbleibt, da sich in der engeren Koordinationssphäre eines derartig gebundenen Cu²⁺ keine Hydratwassermolekel mehr befindet.

Die Stabilitätsdifferenz

$$\log K_{\text{CuBipy}}^{\text{CuBipy}} - \log K_{\text{CuHL}}^{\text{Cu}} = -0,4$$

zwischen dem ternären und dem binären Cu²⁺-Komplex ist von der Größe, wie sie für die Anlagerung eines O–N-Liganden – die Amidgruppe koordiniert zunächst über den Sauerstoff^[2a] – an Cu²⁺-Bipy zu erwarten ist^[1,5]. Die Acidifi-

zierung des Protons der Amidgruppe ist im ternären Cu²⁺-Komplex zwar um 0,7 pK-Einheiten geringer als im binären Komplex, mit $\text{pK}_{\text{CuBipyHL}}^{\text{H}} = 7,71 \pm 0,06$ jedoch immer noch sehr groß. Die geringere Acidifizierung rührt zu einem großen Teil von der etwas geringeren Stabilität des ternären Komplexes her (vgl. auch ^[1]).

Das wesentliche Ergebnis unserer Untersuchung ist somit, daß Cu²⁺, das bereits an einen Liganden gebunden ist, aber noch zwei hydratisierte Koordinationsstellen besitzt, mit einem weiteren, eine Amidgruppe enthaltenden Liganden koordinieren kann und dessen Amidgruppe noch im physiologischen pH-Gebiet zu deprotonieren vermag. Danach besteht die Möglichkeit, daß auch in Enzym-Cu²⁺-Substrat-Komplexen das Enzym wenigstens zum Teil über deprotonierte Protein-Amidgruppen koordiniert ist.

Stabilitäts- und Aciditätskonstanten des ternären Cu²⁺-2,2'-Bipyridyl-Glycinamid-Komplexes und des binären Cu²⁺-Glycinamid-Systems (I = 0,1; NaClO₄; T = 25 °C) [a,b].

$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{CuHL}$	$\log K_{\text{CuHL}}^{\text{Cu}} = 5,40 \pm 0,04$ [c]
$(\text{Cu-Bipy})^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Cu-Bipy-HL}$	$\log K_{\text{CuBipyHL}}^{\text{Cu}} = 5,01 \pm 0,02$
$\text{Cu-HL} \rightleftharpoons \text{Cu-L} + \text{H}^+$	$\text{pK}_{\text{CuHL}}^{\text{H}} = 7,01 \pm 0,04$
$\text{Cu-Bipy-HL} \rightleftharpoons \text{Cu-Bipy-L} + \text{H}^+$	$\text{pK}_{\text{CuBipyHL}}^{\text{H}} = 7,71 \pm 0,06$
$\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_x \rightleftharpoons \text{CuL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1} + \text{H}^+$	$\text{pK}_{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_x}^{\text{H}} = 8,07 \pm 0,06$
$\text{Cu}^{2+} + \text{Bipy} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Cu-Bipy-HL}$	$\log \beta = 13,0$ [d]
$\text{Cu}(\text{Bipy})_2 + \text{Cu}(\text{HL})_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cu-Bipy-HL}$	$\log X = 2,8$ [d,e]

[a] Die Aciditätskonstante von Glycinamid (HL) beträgt $\text{pK}_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}} = 8,04 \pm 0,02$.

[b] Angegeben sind die Durchschnittswerte mehrerer Titrations^[3], wobei wie in ^[1] beschrieben ausgewertet wurde.

[c] Aus Cu²⁺-Überschußtitationen (Cu²⁺:GlyNH₂ = 10:1) berechneten wir nach der in ^[5] beschriebenen Weise $\log K_{\text{CuHL}}^{\text{Cu}} = 5,36$.

[d] Nach ^[5] unter Verwendung der Werte in ^[6] berechnet.

[e] Statistisch zu erwartender Wert: 0,6; vgl. ^[5].

Eingegangen am 30. Oktober 1967 [Z 674]

[*] Priv.-Doz. Dr. Helmut Sigel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstraße 51, CH-4000 Basel (Schweiz)

[1] V. Mitteilung über ternäre Komplexe in Lösung. – IV. Mitteilung: H. Sigel u. B. Prijs, Helv. chim. Acta 50, 2357 (1967). – Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[2] [a] J. Peisach, P. Aisen u. W. E. Blumberg: The Biochemistry of Copper. Academic Press, New York, London 1966.

[b] A. Zuberbühler u. S. Fallab, Helv. chim. Acta 50, 889 (1967).

[3] Es wurde mit 2·10⁻² oder 0,1 N NaOH unter N₂ titriert. Wir verwendeten 20 oder 25 ml einer Lösung, die 3·10⁻⁴ oder 1,2·10⁻³ M an Glycinamidhydrochlorid und je nachdem auch an Cu²⁺ oder Cu²⁺-Bipy waren (I = 0,1; NaClO₄). Titriert wurde mit einem Metrohm-Potentiograph E 336 und UX-Glaselektroden.

[4] H. Erlenmeyer, U. Müller u. H. Sigel, Helv. chim. Acta 49, 681 (1966).

[5] H. Sigel, Chimia 21, 489 (1967).

[6] Stability Constants. Special Publication No. 17, The Chemical Society, London 1964.