

3 aber mit Petrolether/Essigester 3/1 als Laufmittel. 3. Fraktion: 4 (420 mg, 44%), orangefarbene Einkristalle aus *n*-Hexan, korrekte Elementaranalyse, Schmp. 210 °C.

5: 263 mg (0.34 mmol) 1, R = Ph, werden mit 200 mg (2.00 mmol) 2 in THF (40 mL) 44 h auf 50 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit 20 mL Petrolether/Essigester 10/1 digeriert, filtriert (P4) und mit dem gleichen Laufmittel an einer Kieselgelsäule getrennt. 1. Fraktion: 5 (12.4 mg, 11%), gelber Feststoff.

Für die Zuordnung der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurden 3, 4 und 5 mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem 2 synthetisiert.

Eingegangen am 2. Juni 1993 [Z 6116]

- [1] M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, 1993, S. 93, zit. Lit.
- [2] P. Binger, T. Wetting, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1991, 103, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 207–210.
- [3] M. Birkel, J. Schulz, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1992, 104, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 879–882.
- [4] T. Wetting, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1013–1014.
- [5] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1055–1058.
- [6] a) E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1986, 39, 237–279; b) E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 1989, 101, 460–462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 448–450; c) E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* 1990, 123, 783–790; d) E. Lindner, T. Schlenker, R. Fawzi, C. Maichle, *J. Organomet. Chem.* 1993, im Druck.
- [7] E. Lindner, A. Nothdurft, R. Fawzi, C. Maichle, *J. Organomet. Chem.* 1992, 435, 213–224.
- [8] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorous Chemistry*, 1. Aufl., (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer) Thieme, Stuttgart, 1990, S. 279, zit. Lit.
- [9] E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, K. Pohmer, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1102–1107.
- [10] Kristallstrukturanalyse (Siemens-P4-Diffraktometer): 4 kristallisiert aus *n*-Hexan,  $C_{20}\text{H}_{33}\text{MnO}_3\text{P}_2\text{S}$ ,  $M = 532.3$ , Kristallgröße  $0.2 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Pma* ( $Pna_2_1$  wurde überprüft),  $a = 984.7(2)$ ,  $b = 1463.6(3)$ ,  $c = 1744.6(3)$  pm,  $V = 2514.3(8) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$  (Meßtemperatur 173 K),  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\mu = 0.881 \text{ mm}^{-1}$ ),  $2\theta = 4–45^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 12462, Zahl der symmetrieeinabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  1623, verfeinerte Parameter 160, Absorptionskorrektur  $\Psi$ -Scan,  $R = 0.022$ ,  $R_s = 0.026$ ,  $S = 0.94$ , Restelektronendichte  $0.23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , Lösung und Verfeinern mit dem Programmssystem SHELXTL-PC. Die Lagen von S1/P1 und P1a/S1a wurden jeweils mit dem Besetzungsfaktor 0.5 verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (riding model). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Die relative Bedeutung elektrostatisch und hydrophob induzierter $\text{pK}_a$ -Verschiebungen in Modellproteinen: der Asparaginsäuretest\*\*

Von Dan W. Urry\*, Shao Q. Peng, Timothy M. Parker, D. Channe Gowda und Roland D. Harris

Die Biologie befaßt sich heute unter anderem mit Proteinfunktionen, die auf einzelnen Aminosäuren mit ungewöhnlichen  $\text{pK}_a$ -Werten beruhen. So zeigt in Thioredoxin Asp 26 einen  $\text{pK}_a$ -Wert von 7.5<sup>[1, 2]</sup>, im Hühnereiweiß-Lysozym findet man für Glu 35 einen  $\text{pK}_a$ -Wert von 6.1<sup>[3]</sup>, in der Phosphofructokinase beträgt der  $\text{pK}_a$ -Wert von Asp 127 in zwei

[\*] Prof. D. W. Urry, S. Q. Peng, T. M. Parker

Laboratory of Molecular Biophysics

The University of Alabama at Birmingham  
VH300 Birmingham, AL 35294-0019 (USA)

D. C. Gowda, R. D. Harris  
Bioelastics Research, Ltd., Alabama (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise vom Department of the Army, Army Research Office (DAAL03-92-C-0005 für R. D. H.) und vom Department of the Navy, Office of Naval Research (N00014-89-J-1970 für D. W. U.) gefördert.

verschiedenen funktionellen Zuständen 6.6 bzw.  $> 9.6$ <sup>[4]</sup>, und im bakteriellen Photosynthese-Reaktionszentrum findet man für Glu 212 einen  $\text{pK}_a$ -Wert von etwa 9<sup>[5]</sup>. Üblicherweise werden diese Verschiebungen durch elektrostatische Wechselwirkungen erklärt<sup>[6, 7]</sup>, jedoch beginnt man, die Bedeutung hydrophober Effekte zunehmend zu berücksichtigen<sup>[3, 8]</sup>. In dieser Zuschrift werden sowohl elektrostatisch als auch hydrophob induzierte Verschiebungen des  $\text{pK}_a$ -Wertes beschrieben und, basierend auf einer Familie von Asparaginsäure-haltigen Polypentapeptiden, vergleichend diskutiert. Dabei wollen wir zeigen, daß die effektivste Möglichkeit, eine  $\text{pK}_a$ -Verschiebung in Wasser zu induzieren, letztlich aus einer Konkurrenz hydrophober (apolarer) und geladener (polarer) Gruppen um Hydratation resultiert, wobei diese Gruppen keine gemeinsame Hydratationshülle haben können. Dies steht im Gegensatz zu der Vorstellung, daß die elektrostatisch bedingte Coulomb-Wechselwirkung hierfür entscheidend ist. Unsere Argumentation führt zu einer apolar-polaren, repulsiven Gibbs-Hydratationsenergie, die aus der Größe der  $\text{pK}_a$ -Verschiebung in einer hydrophoben Domäne berechnet werden kann.

In Abbildung 1 ist  $f_D$ , der Molenbruch des Asparaginsäurehaltigen Pentamers in den proteinartigen Polymeren poly[ $f_V(\text{IPGVG})_f_D(\text{IPGDG})$ ], gegen  $\text{pK}_a$  aufgetragen. Es gilt  $f_V + f_D = 1$ , weiterhin ist I = Ile, P = Pro, G = Gly und V = Val. Den kleinsten  $\text{pK}_a$ -Wert erhält man für  $f_D = 0.5$  in Wasser und für  $f_D = 1.0$  in einer Kochsalzlösung; er beträgt in etwa 3.9, was dem normalen  $\text{pK}_a$ -Wert der Carboxygruppe eines Asparaginsäurerestes entspricht<sup>[9]</sup>.

Für Wasser als Solvens zeigt die Kurve einen parabolischen Verlauf bezüglich der  $f_D$ -Achse; bei  $f_D = 1.0$  beträgt der  $\text{pK}_a$ -Wert 4.6 und fällt stetig bis zu einem Minimum von etwa 3.9 bei  $f_D = 0.5$ ; für Werte von  $f_D < 0.5$  steigen die  $\text{pK}_a$ -Werte wieder stetig an, bis bei  $f_D = 0.06$  der Wert 6.0 erreicht wird. Da die Verschiebung zu kleineren  $\text{pK}_a$ -Werten geringer wird mit abnehmender „Dichte“ der Asparaginsäurereste (abnehmender Zahl negativer Ladungen) bis zu einem Wert von einem pro zehn Resten ( $f_D = 0.5$ ) und da zudem diese Verschiebung vollständig durch die Zugabe von 0.15 M NaCl, das Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen abschirmt kann, verhindert wird, ist der durch  $f_D > 0.5$  definierte Bereich eindeutig durch elektrostatische oder Ladungs-Ladungs-Abstoßung charakterisiert. Für  $f_D < 0.5$  vergrößert sich der  $\text{pK}_a$ -Anstieg, je weniger Asparaginsäurereste vorhanden sind. Demzufolge kann diese Verschiebung nicht auf Ladungs-Ladungs-Abstoßung zurückgeführt werden; vielmehr ist sie proportional zum Anstieg der Hydrophobie, der aus dem Ersatz

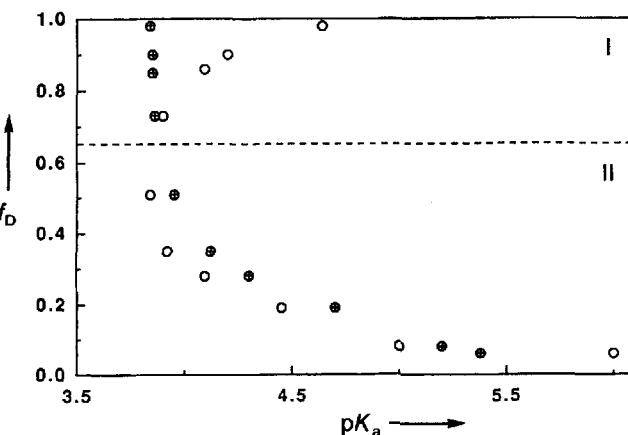


Abb. 1. Die  $\text{pK}_a$ -Werte wurden über klassische Säure-Base-Titrationen von poly[ $f_V(\text{IPGVG})_f_D(\text{IPGDG})$ ] mit  $f_D$  im Bereich von 1.00 bis 0.06 in Typ-1-Wasser, d. h. Wasser mit einem Widerstand  $> 11 \text{ M}\Omega$ , (o) und in 0.15 M NaCl (●) bestimmt (siehe auch Text). I = durch elektrostatische, II = durch hydrophobe Wechselwirkungen dominierter Bereich.

Tabelle 1. Aminosäureanalysen, experimentell bestimmte  $pK_a$ -Werte und berechnete mittlere Hydrophobien, ausgedrückt über  $\langle T \rangle$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], von zehn Polypentapeptiden poly[f<sub>v</sub>(IPGVG), f<sub>D</sub>(IPGDG)].

Polypeptid	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Asparaginsäure (f <sub>b</sub> )	0.06	0.08	0.19	0.28	0.35	0.51	0.73	0.84	0.89	0.99
Glycin	1.96	2.01	1.99	2.01	2.00	2.05	2.00	1.99	2.00	1.97
Prolin [a]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Valin	0.86	0.83	0.77	0.74	0.64	0.46	0.27	0.19	0.12	...
Isoleucin	0.92	0.91	1.02	1.01	1.03	1.04	0.99	0.99	1.01	0.98
$pK_a$ (NaCl) [b]	5.4 $\pm$ 0.1	5.2 $\pm$ 0.08	4.7 $\pm$ 0.05	4.3 $\pm$ 0.04	4.1 $\pm$ 0.05	4.0 $\pm$ 0.02	3.9 $\pm$ 0.01	3.9 $\pm$ 0.01	3.9 $\pm$ 0.01	3.8 $\pm$ 0.01
$pK_a$ (Wasser) [b]	6.0 $\pm$ 0.12	5.0 $\pm$ 0.1	4.5 $\pm$ 0.06	4.2 $\pm$ 0.05	3.9 $\pm$ 0.05	3.8 $\pm$ 0.03	3.9 $\pm$ 0.02	4.1 $\pm$ 0.01	4.2 $\pm$ 0.02	4.6 $\pm$ 0.02
$\langle T \rangle^0$ [c]	28	28	28	28	29	30	30	31	31	31
$\langle T \rangle^-$ [c]	29	30	33	35	37	42	49	52	53	56

[a] Alle Aminosäuregehalte sind auf den Prolinegehalt, der gleich 1.0 gesetzt wurde, bezogen. Damit ist der Asparaginsäuregehalt identisch mit f<sub>b</sub>. [b] Mittelwerte und Standardabweichungen aus mehr als drei Titrationen. [c] Berechnung der mittleren Hydrophobien gemäß Lit. [21]. <sup>0</sup> steht für Asp(COOH) und <sup>-</sup> für Asp(COO<sup>-</sup>).

polarer Asparaginsäurereste durch hydrophobe Valinreste resultiert.

Die mit abnehmendem f<sub>D</sub> zunehmende Hydrophobie läßt sich quantifizieren, indem man eine experimentelle Hydrophobieskala nutzt, die auf dem Wert von  $T_i$  basiert – das ist die Temperatur, bei der bei Temperaturerhöhung hydrophobe Faltung, Assoziation und Phasenübergang erfolgen („inverser Temperaturübergang“). Die experimentell bestimmten  $T_i$ -Werte aller Aminosäurereste in den Polypeptiden<sup>[10, 11]</sup> nehmen mit zunehmender Hydrophobie des Aminosäurerestes ab, so daß der für eine gegebene Polypeptidsequenz berechnete Mittelwert von  $T_i$ , d.h.  $\langle T \rangle$ , ein quantitatives Maß für die Hydrophobie wird. Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß  $\langle T \rangle$  mit abnehmendem f<sub>D</sub> abnimmt. Auf der Grundlage dieser Hydrophobieskala läßt sich auch der durch  $f_D < 0.5$  gekennzeichnete Bereich sinnvoll als hydrophob oder apolar-polar repulsiv dominiert bezeichnen. In 0.15 M NaCl wird die Ladungs-Ladungs-Abstoßung vollständig unterdrückt, und man erkennt eine hydrophob induzierte  $pK_a$ -Verschiebung, sobald f<sub>D</sub> Werte < 0.7 annimmt.

Natürlich kann das Ausmaß der durch Ladungs-Ladungs-Abstoßung verursachten Verschiebung zu kleineren  $pK_a$ -Werten dadurch erhöht werden, daß man die Ladungsdichte auf mehr als eine COO<sup>-</sup>-Gruppe pro fünfzehn Rückgratatomen des Polypentapeptids vergrößert. In Polymethacrylsäure  $\text{+CH}_3\text{CCOOH}-\text{CH}_2\text{H}$  trägt jedes zweite Rückgratatom eine COO<sup>-</sup>-Gruppe, eine bei Polypeptiden nicht erreichbare Dichte. Hier ist der  $pK_a$ -Wert in Wasser gegenüber dem des Monomers um mehrere pH-Einheiten auf 7.3 erhöht<sup>[12]</sup>.

Um die relative Bedeutung elektrostatisch und hydrophob induzierter  $pK_a$ -Verschiebungen zu bestimmen, muß die Frage beantwortet werden, wie groß die hydrophob induzierten Verschiebungen in Polypeptiden und Proteinen sein können. Unter Verwendung einer größeren Familie von Polypentapeptiden der Formel poly[f<sub>v</sub>(VPGVG), f<sub>α, β</sub>(αPGβG)] mit f<sub>v</sub> + f<sub>α, β</sub> = 1, α = eine der wenigen hydrophoben Aminosäuren, z.B. Val, Ile, Phe, und β = jede beliebige der natürlich vorkommenden sowie chemisch modifizierten Aminosäuren wurden Polytricosapeptide hergestellt, die pro 30mer einen Asp-Rest und fünf hydrophobe Phenylalanin(Phe)-Reste enthalten. Sind die fünf Phe-Reste unter Berücksichtigung der faserartigen β-Spiralstruktur des Polypentapeptids mit drei Pentameren pro Helixwindung<sup>[13, 14]</sup> so weit wie möglich vom Asp-Rest entfernt, verschiebt sich dessen  $pK_a$ -Wert vom Normalwert 3.9 auf 6.7<sup>[9]</sup>. Wurden die fünf Phe-Reste so nahe wie unter Beibehaltung der Molekülstruktur möglich an den Asp-Rest plaziert, findet man einen ungewöhnlich hohen  $pK_a$ -Wert von 10.0 (D. W. Urry, D. C. Gowda, S. Peng, T. M. Parker, N. Jing, R. D. Harris, noch unveröffentlichte Ergebnisse). Dies entspricht einer  $pK_a$ -Verschiebung um 6, die damit doppelt so groß ist, wie im Fall der Polymethacrylsäure mit ihrer extrem hohen Ladungsdichte. Dies

deutet darauf hin, daß die Fähigkeit,  $pK_a$ -Werte zu verschieben, größer ist, wenn man den apolar-polaren Abstoßungsmechanismus nutzt.

Unser Verständnis elektrostatisch induzierter  $pK_a$ -Verschiebungen gründet sich auf das Coulomb-Gesetz, in dem die Zunahme an Energie, d. h. die repulsive Energie, zwischen einem Paar gleichgeladener Spezies 1 und 2 durch das Produkt der Ladungen  $q_1q_2$  dividiert durch den Abstand  $r$  und die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  zwischen den beiden Ladungen gegeben ist:  $E = q_1q_2/\epsilon r$ . Polymere wurden explizit von Harris und Rice<sup>[15]</sup> sowie von Katchalsky et al.<sup>[16]</sup> untersucht, während sich Honig et al. ausführlich mit Proteinen beschäftigten<sup>[17, 18]</sup>.

Bis jetzt gibt es jedoch noch keinen formalen Ausdruck für die apolar-polare, repulsive Gibbs-Hydratationsenergie. Der Name an sich soll jedoch schon ausdrücken, daß diese Energie die Störung beschreibt, die jede apolare (hydrophobe) und jede polare (z.B. geladene) Einheit durch die jeweils andere in einem strukturell eingeschränkten und damit hydratationslimitierenden Polymer, z.B. einem Protein oder einem Polypeptid, erfährt. Kurz gesagt, wenn der Abstand zwischen apolaren und polaren Gruppen klein genug ist, können die dazwischen liegenden Wassermoleküle nicht gleichzeitig die ganze Gibbs-Hydratationsenergie für beide Gruppenarten liefern.

Wenn z.B. die Carboxygruppe in der hydrophoben Domäne, in der apolare Hydratation dominiert, nicht die für eine Carboxylatgruppe erforderliche Hydratation erreichen kann, benötigt man eine höhere OH<sup>-</sup>-Konzentration, um das COOH-Proton zu entfernen und so COO<sup>-</sup> zu bilden<sup>[10]</sup>. In diesem Fall ist die Änderung des chemischen Potentials des Protons,  $\Delta\mu$ , gegeben als  $-2.3 RT\Delta pK_a$ , wobei  $R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ist und  $T$  in Kelvin eingesetzt wird. Damit hat man über  $\Delta pK_a$  ein direktes Maß für die repulsive apolar-polare Gibbs-Hydratationsenergie. Sobald sich die geladene Spezies bildet, ist die Triebkraft zu ihrer Hydratation ausreichend, um die Struktur des an der hydrophoben Hydratation beteiligten Wassers so zu stören, daß die treibende Kraft für die hydrophobe Faltung und Assoziation verloren geht und Dissoziation und Entfaltung ablaufen.

Tatsächlich steigt die Temperatur  $T_i$  für den hydrophoben Faltungs- und Assoziationsübergang mit der Zahl ionisierter Gruppen<sup>[10, 11]</sup>. Ist  $T_i$  höher als die Arbeitstemperatur des Polypeptids oder Proteins, so setzen Dissoziation und Entfaltung ein. Wie man aus Differentialthermoanalysen erkannte, nimmt die endotherme Wärmemenge des Übergangs, die als die Wärmemenge angesehen werden kann, die nötig ist, um die höher strukturierte, hydrophobe Hydratationshülle zugunsten der weniger geordneten Struktur des Umgebungswassers zu zerstören, in dem Maß ab, in dem der Ionisationsgrad steigt. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, daß geladene Gruppen in der Lage sind, die hydrophobe

Hydratationshülle zu destrukturieren<sup>[18]</sup>. Bezuglich einer detaillierten Diskussion dieser hydrophoben Effekte sei der Leser auf Lit.<sup>[10, 19]</sup> verwiesen.

### Experimentelles

Für zehn Polypentapeptide poly[ $\text{v}_i(\text{IPGVG})$ ,  $f_0(\text{IPGDG})$ ] mit  $f_0 = 1.0 - 0.06$  wurden über klassische Säure-Base-Titrationen die  $\text{p}K_a$ -Werte bestimmt. Ihre Synthesen, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden, wurden analog, wie in Lit. [20] für Glu-haltige Peptide geschildert, durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, daß kein  $\alpha, \beta$ -Austausch des Asp-Restes stattfand, und mit Hilfe von Aminosäureanalysen und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie überprüft, die außerdem genaue Werte für  $f_0$  lieferten (Tabelle 1). Die Säure-Base-Titrationen wurden wie kürzlich beschrieben [20] bei 37 °C unter Argon durchgeführt; dabei wurde pro Meßwert 45 min gewartet, so daß jede Titration annähernd 24 h erforderte, und die Konzentration des Asp-haltigen Pentamers lag zwischen 22 und 29 mM. Im allgemeinen blieben die Proben in einem viskoelastischen Zustand, bis der Ionisationsgrad für das Lösen ausreichte.

Eingegangen am 30. April 1993 [Z 6050]

- [1] K. Langsetmo, J. A. Fuchs, C. Woodward, *Biochemistry* **1991**, *30*, 7603–7609.
- [2] K. Langsetmo, J. A. Fuchs, C. Woodward, K. A. Sharp, *Biochemistry* **1991**, *30*, 7609–7614.
- [3] M. Inoue, H. Yamada, T. Yasukochi, R. Kuroki, T. Miki, T. Horiuchi, T. Imoto, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5545–5553.
- [4] I. Auzat, J.-R. Garel, *Protein Sci.* **1992**, *1*, 254–258.
- [5] M. Y. Okamura, G. Fcher, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 861–896.
- [6] C. Tanford, *Adv. Protein Chem.* **1962**, *17*, 69–165.
- [7] K. Sharp, B. Honig, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1990**, *19*, 301–332.
- [8] D. W. Urry, D. C. Gowda, S. Q. Peng, T. M. Parker, R. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8716–8717.
- [9] J. T. Edsall, J. Wyman, *Biophysical Chemistry*, Academic, New York, **1958**, S. 452–453.
- [10] D. W. Urry, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 859–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *31*, 819–841.
- [11] D. W. Urry, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1992**, *57*, 23–57.
- [12] A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.* **1951**, *7*, 393–412.
- [13] D. W. Urry, *J. Protein Chem.* **1984**, *3*, 403–436.
- [14] D. W. Urry in *Molecular Conformation and Biological Interactions* (Hrsg.: P. Balaram, S. Ramaseshan), Indian Academy of Sciences, Bangalore, Indien, **1991**, S. 555–583.
- [15] F. E. Harris, S. A. Rice, *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 725–732.
- [16] A. Katchalsky, S. Lifson, I. Michaeli, M. Zwick in *Size & Shape of Contractile Polymers: Conversion of Chemical & Mechanical Energy* (Hrsg.: A. Wasserman), Pergamon, New York, **1960**, S. 1–40.
- [17] M. E. McGrath, J. R. Vasquez, C. S. Craik, A. S. Yang, B. Honig, R. J. Fletterick, *Biochemistry* **1992**, *31*, 3059–3064.
- [18] D. W. Urry, C.-H. Luan, R. D. Harris, K. U. Prasad, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, *31*, 188–189.
- [19] Zum Thema hydrophobe Hydratation/hydrophobe Wechselwirkungen sieht auch W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 11.
- [20] D. W. Urry, S. Q. Peng, T. M. Parker, *Biopolymers* **1992**, *32*, 373–379.
- [21] D. W. Urry, D. C. Gowda, T. M. Parker, C.-H. Luan, M. C. Reid, C. M. Harris, A. Pattanaik, R. D. Harris, *Biopolymers* **1992**, *32*, 1243–1250.

### Durch Succinatbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfte $\text{Ag}_4$ -Cluster: Kristallstruktur von Succinatodisilber(I)

Von Adonis Michaelides\*, Vangelis Kiritsis, Stavroula Skoulika und André Aubry

Will man neue Festkörper mit einer bestimmten Kristallstruktur „konstruieren“, kann man dies entweder durch die Miteinbeziehung von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen<sup>[1, 2]</sup> oder durch die Verwendung von Metall-Kat-

[\*] Dr. A. Michaelides, V. Kiritsis, Dr. S. Skoulika  
Department of Chemistry, University of Ioannina  
GR-45110 Ioannina (Griechenland)  
Telefax: Int. + 651/44112

Dr. A. Aubry  
Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge  
Faculté des Sciences, Université de Nancy I  
Vandoeuvre les Nancy (Frankreich)

ionen zum Verknüpfen organischer Moleküle erreichen. In der Tat konnten zweidimensionale<sup>[3, 4]</sup> und poröse Festkörper<sup>[5–7]</sup> erhalten werden, indem man – in Kombination mit einem geeigneten multifunktionellen Liganden – nutzte, daß koordinative Bindungen des Metallzentrums stark gerichtet sind (Koordinationspolymere). Wir wollten Koordinationspolymere aus  $\text{Ag}^+$ -Ionen und Polycarboxylatoliganden untersuchen. Silber(I) bildet vornehmlich lineare, trigonale und tetraedrische Koordinationspolyeder<sup>[8]</sup>; bei der Umsetzung mit Carbonsäuren entstehen häufig mehrkernige molekulare oder polymere Komplexe<sup>[9]</sup>. Um erste Informationen über die möglichen Strukturmotive von Verbindungen mit komplexen Polycarboxylatoliganden zu erhalten, haben wir  $\text{AgNO}_3$  mit  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren umgesetzt. Wir berichten hier über die äußerst ungewöhnliche Kristallstruktur von Succinatodisilber(I) **1**<sup>[10]</sup>.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{Ag}_2\{\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}\}]_\infty$  **1** bilden sich bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren einer Lösung von  $\text{Ag}^+$ -Ionen in ein Silica-Gel-Medium, das Succinat-Anionen enthält<sup>[11–13]</sup>.

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt<sup>[14]</sup>, besteht die Struktur von **1** aus planaren  $\text{Ag}_4$ -Clustern (Abb. 1), die streng parallel zur *ac*-Ebene angeordnet und durch die Succinatliganden verbunden sind (Abb. 2). Senkrecht zur *ac*-Ebene (*b*-Achse) sind diese Cluster schraubenförmig um Pseudo- $4_1$ -Achsen (exakt  $2_1$ -Achsen) gedreht<sup>[15]</sup>. Alle Liganden liegen auf kristallographischen Inversionszentren. Das Oli-

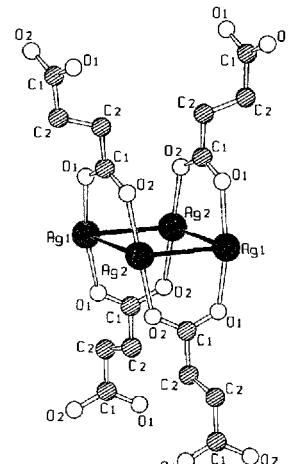


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [21] des  $\text{Ag}_4$ -Clusters mit vier Succinatliganden. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag1-O1 2.211(4), Ag2-O2 2.174(4), Ag1-Ag2 2.938(1), Ag2-Ag2 3.104(1), O1-Ag1-O1 169.1(1), O2-Ag2-O2 177.6(1), Ag2-Ag1-Ag2 63.8(1), Ag1-Ag2-Ag1 116.2(1).

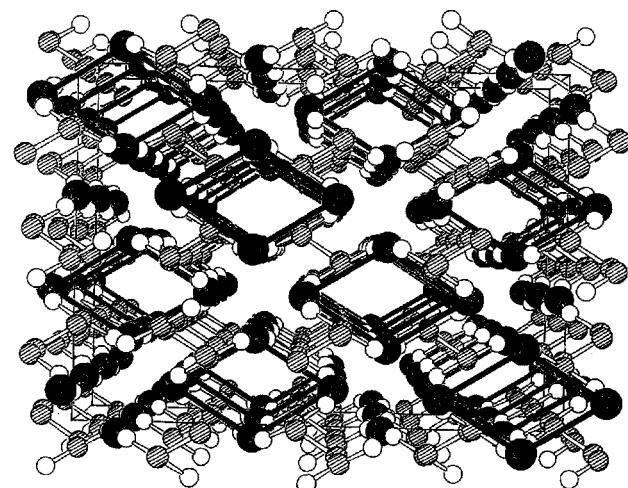


Abb. 2. Perspektivische SCHAKAL-Ansicht des Polymers **1**; Blick entlang der *b*-Achse.