

Stichworte: Bleiverbindungen · Iodverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] G. A. Fisher, N. C. Norman, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 233; S. Pohl, M. Peters, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 741; W. D. Sheldrick, J. Kiefer, *ibid.* **1992**, *47*, 1079.
- [2] H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1559; *ibid.*, eingereicht.
- [3] B. D. Stepin, G. M. Serebrennikova, G. P. Chicherina, V. K. Trunov, Yu. V. Oboznenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1976**, *21*, 3148.
- [4] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 493; E. W. Abel, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, **1973**, Kap. 18 (Blei), S. 105.
- [5] J. G. Contreras, G. V. Seguel, B. Ungerer, W. F. Maier, F. J. Hollander, *J. Mol. Struct.* **1983**, *102*, 295.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von $1 \cdot 16\text{Me}_2\text{CO}$: STOE-IPDS-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung; Kristallgröße $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, 329 Images mit Drehwinkel $\Delta\varphi = 0.4^\circ$; Gitterkonstanten (200 K): $a = 2137.5(2)$, $c = 2850.6(3) \text{ pm}$, $V = 13024(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $I4/m$ (Nr. 87), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 168.5 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\max} = 48^\circ$, 27556 Reflexe, 5175 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.089$), davon 4500 mit $I > 2\sigma(I)$; 188 Parameter (Pb, I anisotrop, C, N isotrop verfeinert); $R_1 = 0.044$ (beobachtete Reflexe), $wR_2 = 0.115$ (alle Daten). Verwendete Programme: SHELXS-86, SHELXL-93, ORTEP. – 1 kristallisiert mit Aceton, das bei Raumtemperatur außerhalb der Mutterlauge unter Zerfall der Kristalle abgegeben wird [7]. Die Bu_4N^+ -Kationen sowie die Lösungsmittelmoleküle sind fehlgeordnet; die C-Atome der Butylgruppen konnten weitgehend lokalisiert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404031 angefordert werden.
- [7] ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (250 bzw. 62.9 MHz , 25°C) von mit Pentan gewaschenen und in $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ gelösten Kristallen von 1 zeigen die Signale des Bu_4N^+ -Kations sowie von Aceton im Molverhältnis ca. 1:1.3. Im N_2 -Strom geben die Kristalle sehr schnell Aceton ab.
- [8] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697.
- [9] T. Minagawa, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1975**, *31*, 823; M. Chand, G. C. Trigunayat, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1222; *ibid.* **1976**, *32*, 1619; R. S. Mitchell, *Z. Kristallogr.* **1959**, *111*, 372.
- [10] $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$: Gitterkonstanten (300 K): $a = 2446(2)$, $c = 835.5(5)$, $V = 4999 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, Raumgruppe $I\bar{4}2d$ (Nr. 122). Das polymere $[\text{PbI}_3]^-$ -Anion besteht wie in $(\text{Me}_4\text{N})[\text{PbI}_3]$ aus unendlichen Ketten *trans*-flächenverknüpfter PbI_6 -Oktaeder.

Inkorporation von Membranproteinen in festkörperunterstützte planare Lipidfilme

Renate Naumann*, Alfred Jonczyk, Ralf Kopp, Jan van Esch, Helmut Ringsdorf, Wolfgang Knoll und Peter Gräber

Planare Lipidfilme^[1] eignen sich zur Inkorporation von integralen Membranproteinen nur dann, wenn Lipid und Substrat durch eine wasserhaltige Schicht voneinander getrennt sind. Das erreicht man durch Übertragen von Lipiden auf hydrophilierte Oberflächen entweder mit Langmuir-Blodgett-Technik^[2] oder durch Fusion von Liposomen^[3]. Eine andere Möglichkeit ist die Selbstorganisation von Lipiden, die über einen hydrophilen Spacer an das Substrat andocken. So bilden disulfidfunktionalisierte amphiphile Copolymeren (Hydroxymethacrylate) auf Gold definierte Lipidfilme mit einer quellbaren wasserhaltigen

* Dr. R. Naumann, Dr. A. Jonczyk, R. Kopp

E. Merck
D-64271 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/710773

Dr. J. van Esch, Prof. H. Ringsdorf
Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Prof. W. Knoll
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
Prof. P. Gräber
Institut für Biologie der Universität Stuttgart

Schicht^[4, 5]. Ebenfalls auf Gold bilden Thiolipide mit Oxyethylspacern definierter Kettenlänge Lipidschichten^[6], die zur Inkorporation von Membranproteinen, wie dem 5HT₃-Rezeptor aus Rinderhirn, geeignet sind^[7]. Lipidfilme mit Peptidspacern konnten erstmals an Polymethacrylatperlen verankert werden. Bakteriorhodopsin ließ sich darin inkorporieren und als Lichtgetriebene Protonenpumpe nachweisen^[8]. Lipidfilme mit Peptidspacern auf Gold werden im folgenden beschrieben.

In Anlehnung an Lit.^[8] wurde zunächst das noch relativ hydrophobe Pentamer von Alanin 1 (Abb. 1) mit endständigen Schwefelgruppen funktionalisiert, und später das stärker hydrophile Peptid 2. Solche Peptide bilden helicale Strukturen^[9], be-

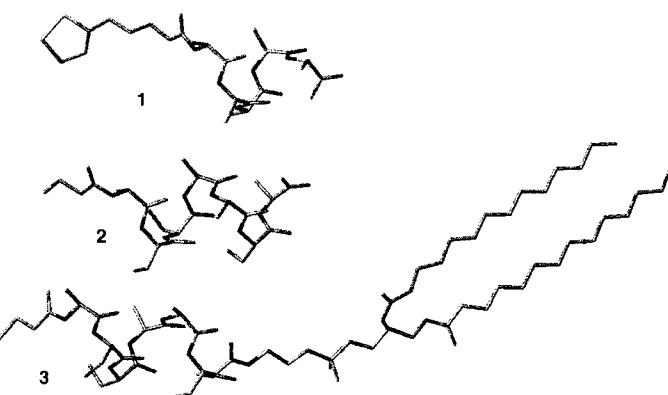


Abb. 1. Strukturen der Peptide 1 und 2 sowie des Thiolipids 3 mit Peptidspacer. GröÙe Längen: 1: 18.2, 2: 15.9, 3: 42.1 Å.

sonders wenn sie sich über Schwefelgruppen auf Goldsubstraten selbst organisieren^[10]. Die terminale COOH-Gruppe des auf der Oberfläche fixierten Peptids 2 wurde dann *in situ* aktiviert und mit der primären Aminogruppe eines Lipids, z.B. DMPE (Dimyristoylphosphatidylethanolamin) gekuppelt. Dadurch entsteht durch weitere Selbstorganisation eine Thiolipidmonoschicht mit Peptidspacer 3. Die Bildung dieser Schicht wurde mit elektrochemischen Techniken wie Cyclovoltammetrie (CV) und Impedanzspektrometrie (IS) und durch Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) nachgewiesen. Tabelle 1 zeigt die Verringerung der Kapazität des unbehandelten Goldsubstrats durch

Tabelle 1. Kapazität (gemessen mit CV [6]) und Schichtdicke (gemessen mit SPR und in allen Fällen berechnet mit dem effektiven Brechungsindex von 1.5) der Lipidfilme.

	Kapazität/ μFcm^{-2}	Schichtdicke/nm
Gold	18	–
Lipidmonoschicht	2–3	2
Lipiddoppelschicht, leer	1–2	4
Lipiddoppelschicht, mit ATPase	1–2	8.5

die Bildung von Lipidmono- und -doppelschichten sowie die durch SPR ermittelten Schichtdicken. Die mit CV gemessene Kapazität perfekt gepackter Lipidmonoschichten wurde mit $0.5 \mu\text{F cm}^{-2}$ angegeben^[6, 7]. Die im Vergleich dazu höheren Kapazitäten weisen bereits auf eine nicht perfekte Packung hin. Die relativ zu berechneten (siehe „gröÙe Länge“ in Abb. 1) zu niedrige Schichtdicke der Monoschicht führt zur gleichen Schlussfolgerung, vermutlich weil nicht alle Thiopeptide *in situ* mit dem Lipid kuppeln.

Im Kontakt mit Liposomen werden diese nicht perfekten Lipidmonoschichten deutlich dicker (Abb. 2). Die Zunahme er-

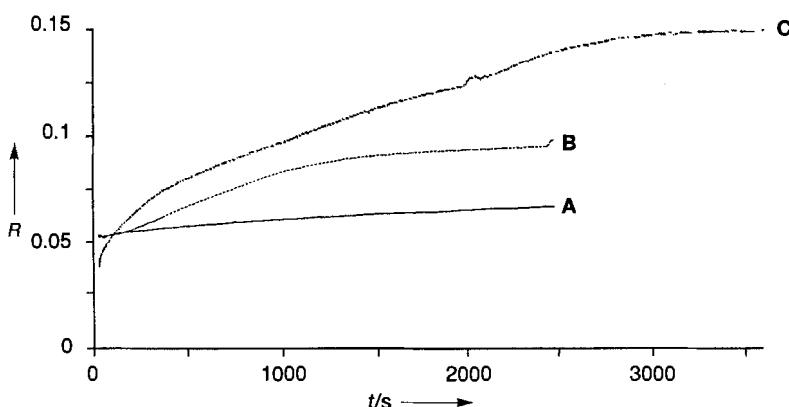


Abb. 2. Messung der Reflektivität R (willkürliche Einheiten) der Lipidmonoschicht als Funktion der Zeit in Gegenwart der Liposomensuspension ohne ATPase bei 20 °C (Kurve A) und 30 °C (Kurve B) sowie mit ATPase bei 30 °C (Kurve C).

folgt nicht im Kontakt mit der Peptidschicht allein (hier nicht gezeigt) und auch nicht unterhalb der Umwandlungstemperatur des Lipids. Abbildung 3 zeigt die Verschiebung des Resonanzwinkels in der SPR-Messung durch die Lipidmonoschicht und

Lipiddoppelschicht unter Inkorporation der ATPase. Abbildung 4 gibt die Größenverhältnisse ziemlich genau wieder.

Weitere Hinweise auf die Inkorporation der ATPase erhält man mit elektrochemischen Techniken. Die ATPasen CF_0F_1 aus Chloroplasten und EF_0F_1 aus *E. coli*^[13] katalysieren die Translokation von Protonen über die Lipidmembran durch Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP). Dieser Vorgang ist an eine intakte Lipidschicht gebunden und bildet einen pH-Gradienten von pH = 7–8 außen und pH ≈ 4 innen^[12]. Die innen ankommenden Protonen kann man durch ihre Entladung an der Goldoberfläche nachweisen. Diese Entladung findet jedoch bei relativ hohen negativen Potentialen statt. Daher wurden schnelle Pulstechniken wie Rechteckwellenvoltammetrie (Square Wave Voltammetry, SWV) und Chronoamperometrie (CA) eingesetzt. Mit der SWV (Abb. 5) stellt man im

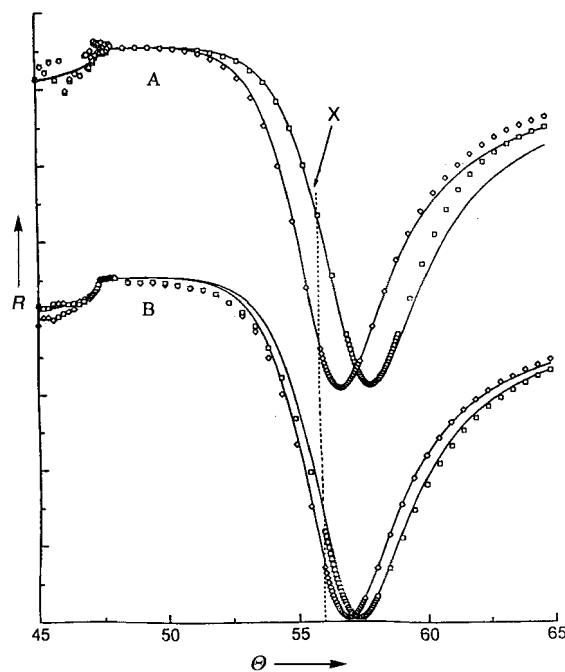


Abb. 3. Oberflächenplasmonenresonanzspektrum der Lipidmonoschicht vor und nach der Fusion mit Liposomen mit (Kurve A) und ohne inkorporierte ATPase CF_0F_1 (Kurve B). X = Winkel für die kinetische Messung.

nach der Einwirkung der Liposomen ohne und mit inkorporierter ATPase CF_0F_1 aus Chloroplasten. Daraus lassen sich mit einem effektiven Brechungsindex von 1.5 die in Tabelle 1 angegebenen Schichtdicken berechnen. Die Schichtdicke von 4 nm ist mit der spontanen Bildung einer nicht perfekten Lipiddoppelschicht verträglich, wenn man von der theoretischen Schichtdicke einer perfekten Lipiddoppelschicht von 5 nm ausgeht. In Kontakt mit Liposomen mit inkorporierter ATPase wächst die Schichtdicke auf 8.5 nm. Unter der Voraussetzung, daß die Gesamtlänge der ATPase ebenfalls 8.5 nm beträgt^[11] und der in die wäßrige Phase hineinragende F_0 -Teil nur eine Orientierung zuläßt, ist dieser Wert ein starker Hinweis auf die Bildung einer

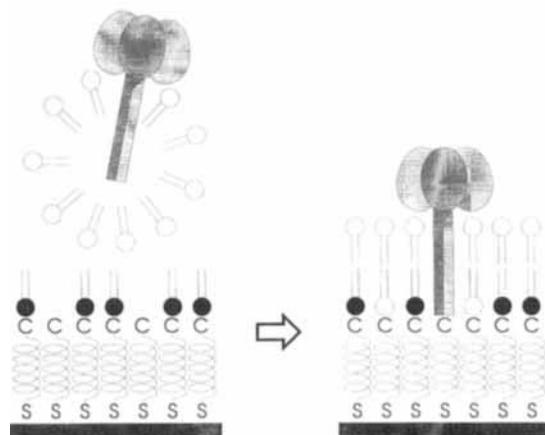


Abb. 4. Schematische Darstellung der Fusion von Liposomen mit der Lipidmonoschicht zur Bildung der Lipiddoppelschicht und Inkorporation der ATPase.

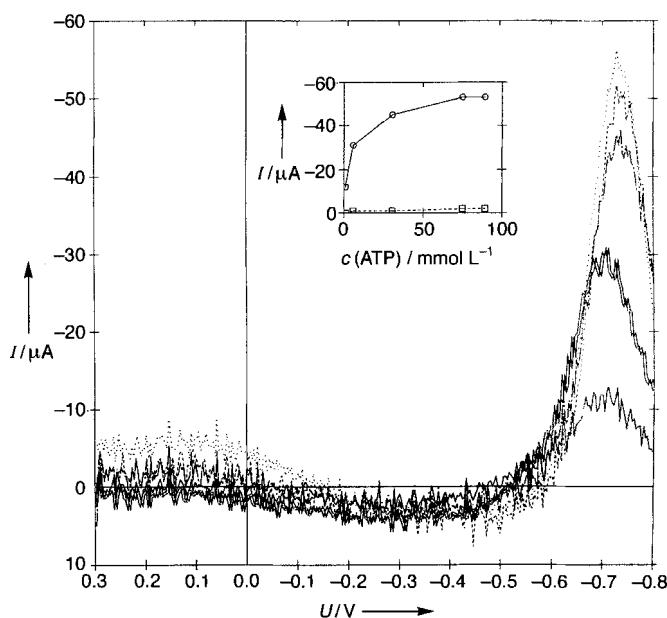


Abb. 5. Rechteckwellenvoltammogramm (korrigiert in bezug auf den Leerwert) einer Lipiddoppelschicht mit inkorporierter ATPase EF_0F_1 in Gegenwart von 1, 6, 30, 75, 89 mmol L^{-1} ATP, Einschub: Peakhöhe als Funktion der ATP-Konzentration — ohne und — mit ATPase EF_0F_1 .

Voltammogramm einer Lipidschicht mit inkorporierter ATPase EF_0F_1 das Anwachsen eines Peaks bei -0.7 V in Abhängigkeit von der ATP-Konzentration fest (Tabelle 2). Das ist typisch für den Anstieg der Protonenaktivität auf der Innenseite der Lipidschicht auf $\text{pH} \cong 4$, während der pH der Lösung unverändert

Tabelle 2. Stationärer Strom I der Protonenentladung an der Goldelektrode, Vergleich mit dem aus der Protonentranslokation durch das Enzym berechneten Strom.

Enzym	$I / \mu\text{A cm}^{-2}$ berechnet [a]	$I / \mu\text{A}$ gefunden
EF_0F_1	0.7	90
CF_0F_1	0.07–0.14	10

[a] Aus $G = 1.1 \times 10^{10}$ (Enzyme pro Fläche, berechnet aus der Enzymkonzentration in den Liposomen bei dichtester Packung). Aktivität: 100 ATP s^{-1} (EF_0F_1) und $10\text{--}20 \text{ ATPs s}^{-1}$ (CF_0F_1) bei $4 \text{ H}^+/\text{ATP}$.

7.4 beträgt. Für die ATPase CF_0F_1 aus Chloroplasten wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten (hier nicht gezeigt). Abbildung 6 zeigt die Wirkung des Inhibitors Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) auf die ATPase^[14], d. h. auf den Peak der Protonenentladung in der SWV nach Einwirkung dieses Hemmstoffes.

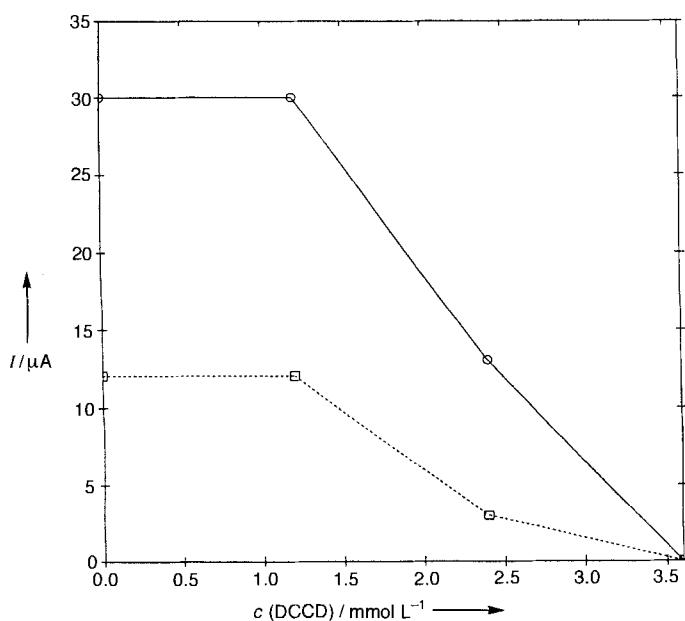


Abb. 6. Peakhöhe des Rechteckwellenvoltammograms einer Lipiddoppelschicht mit inkorporierter ATPase EF_0F_1 in Gegenwart konstanter Konzentrationen von --- 1 und ---- 6 mmol L^{-1} ATP als Funktion der Konzentration an DCCD.

Die SWV-Messungen zeigen nur eine Momentaufnahme der bereits erfolgten Protonentranslokation. Einblick in die Kinetik des Enzyms kann dagegen von der Chronoamperometrie erwartet werden. Hierbei wird während eines Potentialpulses der Strom als Funktion der Zeit gemessen. Abbildung 7 zeigt das Ergebnis für Lipidschichten mit inkorporierter EF_0F_1 in Gegenwart steigender Konzentrationen von ATP. Für die Chronoamperometrie wird die Doppelpotentialpulstechnik angewendet, d.h. auf einen Potentialpuls bei $+0.2 \text{ V}$ folgt ein weiterer bei -0.7 V . Der positive Potentialpuls dient der Aktivierung des Enzyms^[15], der negative der Protonenentladung. Während letzterem beobachtet man anfänglich einen raschen

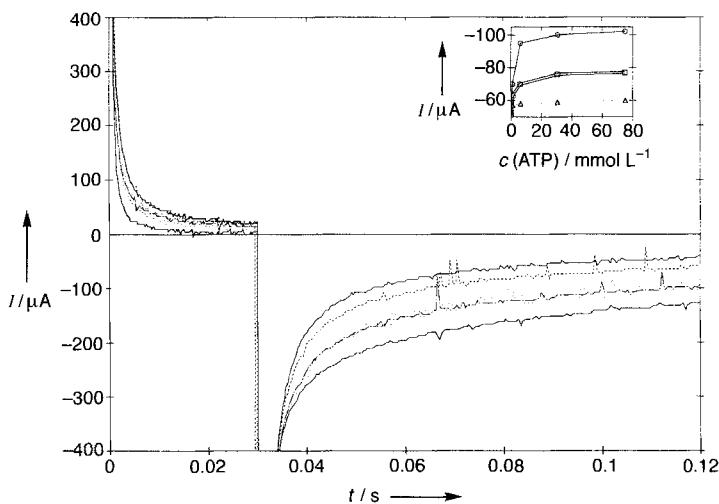


Abb. 7. Chronoamperometrie der Lipiddoppelschicht mit inkorporierter ATPase EF_0F_1 in Abhängigkeit von der ATP-Konzentration ($1\text{--}90 \text{ mmol L}^{-1}$). Einschub: stationärer Strom als Funktion der ATP-Konzentration. --- ohne ATPase, ---- mit ATPase CF_0F_1 , --- mit ATPase EF_0F_1 .

Abfall des Kapazitätsstroms, d. h. des Stroms für die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht. Dieser wird gefolgt von einem stationären kathodischen Strom, dessen Höhe in Form einer Sättigungskurve von der ATP-Konzentration abhängt (Einschub Abb. 7). Dieser stationäre Strom ist etwa um den Faktor 100 höher als der aus der Enzymkinetik der ATPasen EF_0F_1 aus *E. coli*^[13] und CF_0F_1 aus Chloroplasten^[12] berechnete. Er gibt jedoch die relativen Enzymaktivitäten recht gut wieder. Die Aktivität der Enzyme bleibt also erhalten. Die Aktivität hängt sehr spezifisch von der räumlichen Anordnung der Enzyme und vor allem von der Anwesenheit der Lipidsperrschicht ab. Ohne diese Schicht könnte sich kein pH-Gradient bilden, sofern der pH-Wert der Lösung erhalten bleibt. Eine unspezifische Adsorption ist daher sehr unwahrscheinlich. Die hohen Ströme dagegen könnten durch die Beschleunigung der Protonentranslokation im elektrischen Feld zustande kommen. Das soll in weiteren Versuchen geklärt werden. Die bisherigen Befunde sind jedoch ein erster Hinweis darauf, daß die Enzyme in der Lipidschicht in ähnlicher Weise aktiv sind wie in Liposomen. Wichtig scheint uns auch der Befund, daß offenbar der Peptid-spacer die Denaturierung des Enzyms auf der Goldoberfläche verhindert.

Experimentelles

Synthese der Peptide: **1** und **2** wurde mit Festphasenpeptidsynthese in einem Continuous-flow-Synthesizer [16] mit geschützter säurelabiler Seitenkette auf einem säurelabilen Wang-Harz mit Fmoc-Strategie [17] (fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl) hergestellt. Die Synthese wurde kontinuierlich verfolgt durch UV-Spektroskopie bei 310 nm . Nach Abspalten der Fmoc-Gruppen wurde das Peptid mit Tritylmercaptopropionsäure gekuppelt. Die Seitenkettenbeschutzgruppe des Peptids wurde mit Trifluoressigsäure abgespalten. Die Aufreinigung erfolgte mit Gelfiltration und HPLC. Identität und Reinheit des Peptids wurde durch FAB-MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry), HPLC und Kapillarelektrophorese bestimmt. Goldsubstrate (0.94 cm^2) wurden durch elektrothermale Verdampfung auf einer 30 nm starken Chromunterschicht bei 300°C und einem Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar in einer Schichtdicke von 400 nm auf gereinigten Glasträgern hergestellt. Präparation der Lipidmonoschichten: Die mit Chromschwefelsäure gereinigten Substrate wurden 96 h in einer Lösung der Peptide in Trifluoressigsäure TFA (1 mg mL^{-1}) inkubiert. Nach dem Spülen mit TFA, *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Dichlormethan wurden die terminalen COOH-Gruppen des Peptids in einer Lösung von 1 mg mL^{-1} DMPE in einer Mischung aus DMF, CH_2Cl_2 und LiCl (20:40:0.4) mit $20 \mu\text{L mL}^{-1}$ Diisopropylcarbodiimid (DICD) aktiviert und nach Zusatz von $10 \mu\text{L mL}^{-1}$ *N*-Ethyl-diisopropylamin 96 h inkubiert. Aktivierung und Kupplung wurden noch ein weiteres mal wiederholt und danach die Substrate mit DMF und CH_2Cl_2 gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Präparation der Lipiddoppelschichten: Liposomen wurden aus Phosphatidylcholin und Phosphatidsäure (1:20) hergestellt. Die ATPasen CF₀F₁ und EF₀F₁ wurden unter Verwendung von Biobeads [18] in diese Liposomen inkorporiert. Die Substrate mit den Lipidmonoschichten wurden in Suspensionen dieser Liposomen bei 30 °C inkubiert. Lipid- und Proteinkonzentration betrugen dabei 1.4 mg mL⁻¹ und 30 µg mL⁻¹ CF₀F₁ bzw. EF₀F₁.

CV-, SWV- und CA-Messungen wurden durchgeführt bei 30 °C in einer Pufferlösung aus 0.1 mol L⁻¹ K₂SO₄, 0.0005 mol L⁻¹ Tricin, 0.0005 mol L⁻¹ Na₂HPO₄, 0.0002 mol L⁻¹ MgSO₄, pH = 7.4, in einer Meßzelle mit einem Silberstab als Gegen- und einer Ag/AgCl (ges. KCl)-Referenzelektrode mit einem Autolab-Instrument (ECO Chemie) und GPES3-Software. ATP wurde aus einer Stammlösung von Adenosin-5'-triphosphorsäure-Dinatriumsalz (0.25 mol L⁻¹ mit NaOH eingestellt auf pH = 7.4) dosiert. Vorschubgeschwindigkeit und Potentialbereich in der CV betrug 0.1 Vs⁻¹ bzw. 0.3 bis -0.2 V. Frequenz und Potentialbereich in der SWV betrug 80 Hz bzw. 0.3 bis -0.8 V. Potentialpulse in der CA wurden bei 0.2 und -0.7 V angelegt, die Dauer der Potentialpulse betrug 0.07 s und die Dauer der einzelnen Strommessungen (current sampling) 0.0001 s.

Die SPRS-Untersuchung erfolgte in der Kretschmann-Konfiguration [19] mit dem Licht eines HeNe-Lasers ($\lambda = 633$ nm).

Eingegangen am 18. März,
veränderte Fassung am 23. Mai 1995 [Z 7810]

Stichworte: ATPase · Elektrochemie · Enzyme · Lipidfilme · Membranproteine

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.
- [2] G. Puu, I. Gustafson, P.-A. Ohlsson, G. Olofsson, A. Sellström in *Progress in Membrane Technology* (Hrsg.: J. C. Gomez-Fernandez, D. Chapman, L. Racker), Birkhäuser, Basel, 1991, S. 279.
- [3] M. Kühner, R. Tampe, E. Sackmann, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 217.
- [4] J. Spinke, J. Yang, H. Wolf, M. Liley, H. Ringsdorf, W. Knoll, *Biophys. J.* **1992**, *63*, 1667.
- [5] C. Erdelen, L. Häußling, R. Naumann, H. Ringsdorf, H. Wolf, J. Yang, M. Liley, J. Spinke, W. Knoll, *Langmuir* **1994**, *10*, 1246.
- [6] H. Lang, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir* **1994**, *10*, 197.
- [7] H. Lang, B. Koenig, H. Vogel, WO-B 93/21528, 1992.
- [8] U. Rothe, H. Aurich, *Biotech. Appl. Biochem.* **1988**, *11*, 18.
- [9] J. D. Lear, Z. R. Wassermann, W. D. DeGrado, *Science* **1988**, *240*, 1179.
- [10] E. P. Enriquez, E. T. Samuelski, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *255*, 423.
- [11] E. J. Boekema, P. Fromme, P. Gräber, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1031.
- [12] G. Schmidt, P. Gräber, *Z. Naturforsch. C* **1987**, *42*, 231.
- [13] Y. Moriyama, A. Iwamoto, H. Hanada, M. Maeda, M. Futai, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 22141.
- [14] R. McCarthy, E. C. Racker, *J. Biol. Chem.* **1967**, *242*, 3435.
- [15] U. Junesch, P. Gräber, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, *893*, 275.
- [16] A. Jonczyk, J. Meienhofer, *Peptides Proc. Am. Pept. Symp. 8th.* **1983**, S. 73–77.
- [17] C. D. Chang, A. M. Felix, M. H. Jimenez, J. Meienhofer, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1980**, *15*, 485.
- [18] P. Richard, J.-L. Rigaud, P. Gräber, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *193*, 921.
- [19] E. Kretschmann, *Z. Phys.* **1971**, *241*, 313.

Ein neuartiger zweikerniger Cobalt-Sauerstoff-Komplex – eine Stufe auf dem Weg zur Sauerstoffaktivierung**

Olivia M. Reinaud, Glenn P. A. Yap,
Arnold L. Rheingold und Klaus H. Theopold*

Die „Aktivierung“ von Sauerstoff durch dessen Koordination an Übergangsmetalle ist ein aktuelles Thema der chemischen Forschung^[1]. Die Synthese und Charakterisierung neuer Sauerstoffkomplexe (Komplexe mit O₂⁻, O₂^{·-} oder O₂²⁻-Liganden) ist daher ein Beitrag zur Suche nach katalytischen Oxidationen, die Luft als umweltverträgliches Oxidationsmittel nutzen^[2]. Derartige Komplexe können auch als Modell für aktive Zentren von Biomolekülen dienen, die Transport und Umsetzung von Sauerstoff in lebenden Organismen ermöglichen. Wir beschreiben hier die Synthese eines Sauerstoffcobaltkomplexes mit einem bisher unbekannten Strukturmotiv. Das Cobaltatom ist in ein sterisch anspruchsvolles Tris(pyrazolyl)borat eingeschlossen^[3], eine Klasse von Liganden, die zur Stabilisierung ungewöhnlicher Koordinationsweisen von Sauerstoffliganden neigen^[4].

Wie schon früher beschrieben, lieferte die Reaktion von pulverförmigem [Tp'Co(CO)] (Tp' = Hydrotris(3-isopropyl-5-methylpyrazolyl)borat) mit einem Überschuß an O₂-Gas den Sauerstoffkomplex [Tp'Co(O₂)]^[5]. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung zeigten, daß es sich hierbei zweifellos um ein Analogon des strukturell charakterisierten Komplexes [Tp'Co(O₂)] (Tp' = Hydrotris(3-tert-butyl-5-methylpyrazolyl)borat) handelt^[4b], dem ersten Komplex mit einem symmetrisch side-on-gebundenen Superoxidoliganden. Im Gegensatz zum sehr beständigen Tp'-Komplex zerfiel das sterisch weniger gehinderte [Tp'Co(O₂)] in Lösung bei Raumtemperatur, wobei [Tp'Co(μ -O₂)CoTp'] als Zwischenstufe auftrat, und schließlich ein Wasserstoffatom vom Liganden abstrahiert wurde; unterhalb von -10 °C war [Tp'Co(O₂)] über Stunden stabil. Bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommene NMR-Spektren offenbarten noch einen weiteren Unterschied zu [Tp'Co(O₂)]. Kühlte man eine CD₂Cl₂-Lösung des Tp'-Komplexes stetig ab, so werden die fünf isotropisch verschobenen ¹H-NMR-Resonanzsignale von paramagnetischem [Tp'Co(O₂)] durch eine Gruppe von Signalen im Bereich $\delta = 0$ –10 ersetzt, ein Hinweis auf das Entstehen einer diamagnetischen Verbindung. Diese spektroskopischen Veränderungen waren reversibel, und sie wurden von Farbänderungen begleitet; während die Lösung bei 270 K braun ist (auch für eine Lösung von [Tp'Co(O₂)] charakteristisch), erfolgt beim Kühlen auf 220 K ein Farbumschlag zu grün. Gleichtartige Farbenwechsel wurden auch in Toluol, THF und Acetonitril beobachtet. Bei höheren Konzentrationen von [Tp'Co(O₂)] nahm der Anteil des diamagnetischen Komplexes zu. Aufgrund dieser Beobachtungen schlagen wir das Vorliegen eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts (Schema 1) zur Erklärung der spektroskopischen Veränderungen vor.

[*] Prof. Dr. K. H. Theopold, Dr. G. P. A. Yap, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry and Biochemistry
Center for Catalytic Science and Technology
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)
Telefax: Int. + 302/831-6335
E-mail: theopold@strauss.udel.edu

Dr. O. M. Reinaud
Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI associé au CNRS
10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch das US Department of Energy (ER14273) sowie durch den CNRS und die NATO gefördert.