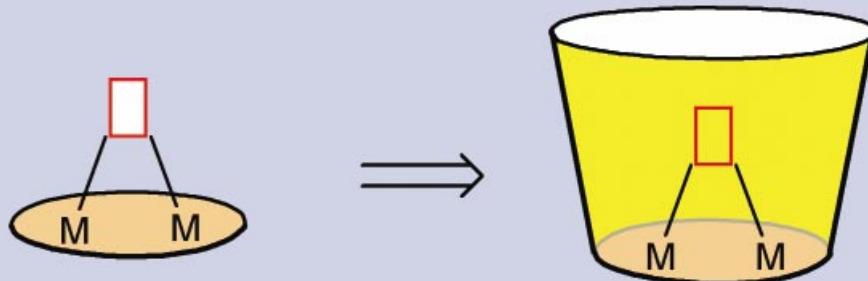
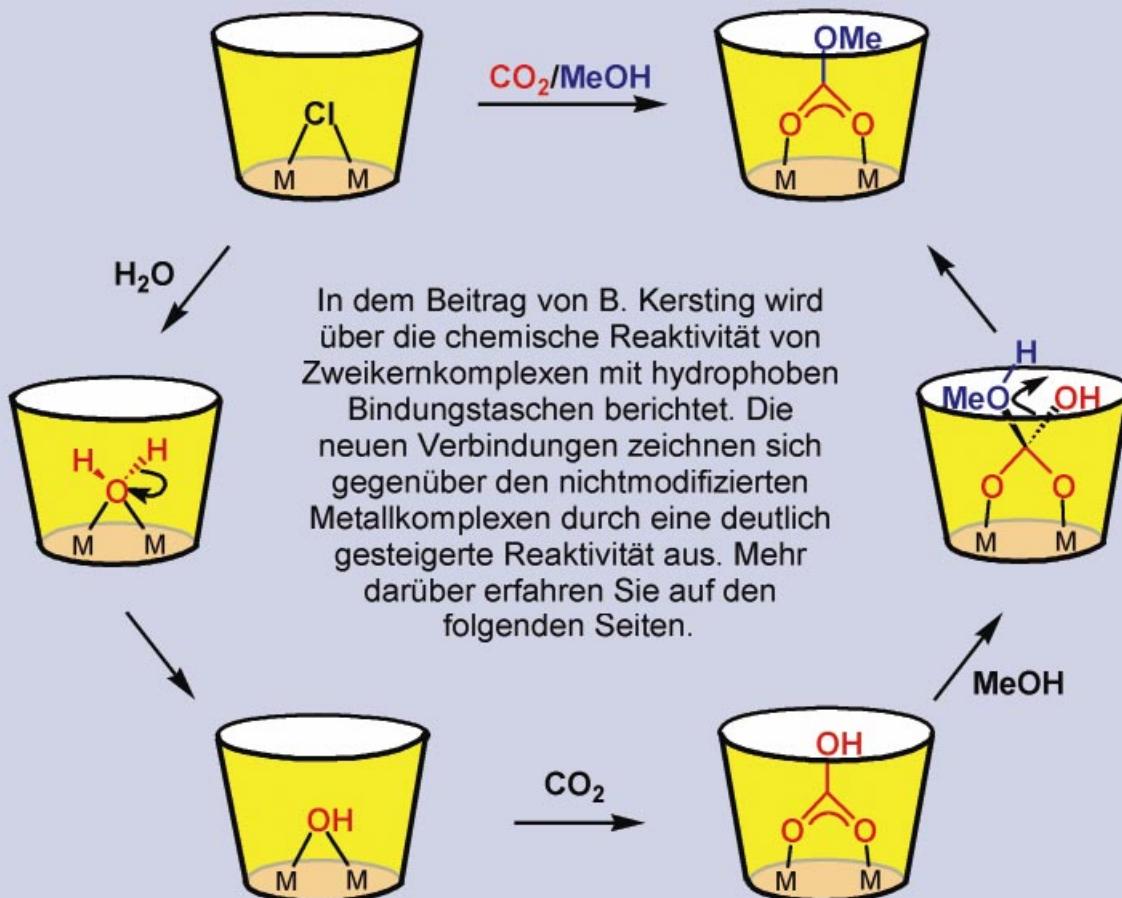
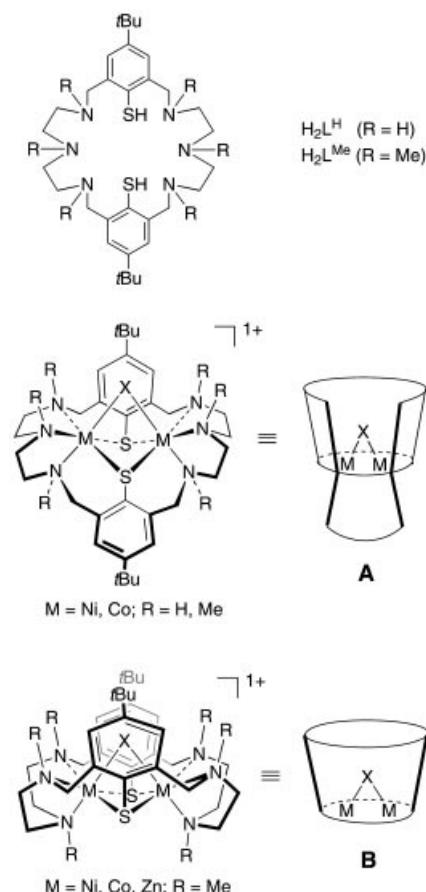


Koordinationschemie...**...supramolekulare Katalyse...****... „grüne“ Chemie**

Kohlendioxid-Fixierung an Zweikernkomplexen mit hydrophoben Bindungstaschen**

Berthold Kersting*

Metallkomplexe mit hydrophoben Bindungstaschen erfahren wegen ihrer ungewöhnlichen chemischen Reaktivität gegenwärtig ein großes Interesse. Die meisten dieser Verbindungen sind einkernige Spezies. Sie wurden zur Stabilisierung von reaktiven Intermediaten,^[1] für selektive organische Transformationen^[2] oder als Katalysatoren für Reaktionen, die vom Reaktionsmedium abhängen, verwendet.^[3] Es wurden auch bereits einige Verbindungen entwickelt, um hydrophobe Umgebungen von Substratbindungsstellen in Metalloproteinen nachzubilden.^[4] Diese Befunde veranlassten uns,



Schema 1. Strukturen der Liganden und schematische Darstellung der Strukturen der entsprechenden Metallkomplexe vom Typ A oder B (X = Substratbindungsstelle der Komplexe).

[*] Dr. B. Kersting
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-5987
E-mail: kerstber@sun2.ruf.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Projekt-Nr. KE 585/3-1). Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp für seine Unterstützung bei dieser Arbeit.

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

Zweikernkomplexe von peralkylierten Amin-Thiophenol-Makrocyclen zu untersuchen, um damit einen hydrophoben Käfig um eine freie Koordinationsstelle erzeugen zu können. Wir beschreiben hier die Synthesen und Strukturen von zweikernigen Ni^{II} -, Co^{II} - und Zn^{II} -Komplexen des permethylierten Makrocyclus (L^{Me}_2)²⁻ (siehe Schema 1) sowie deren bemerkenswerte Eigenschaft, Kohlendioxid zu fixieren und zu transformieren.

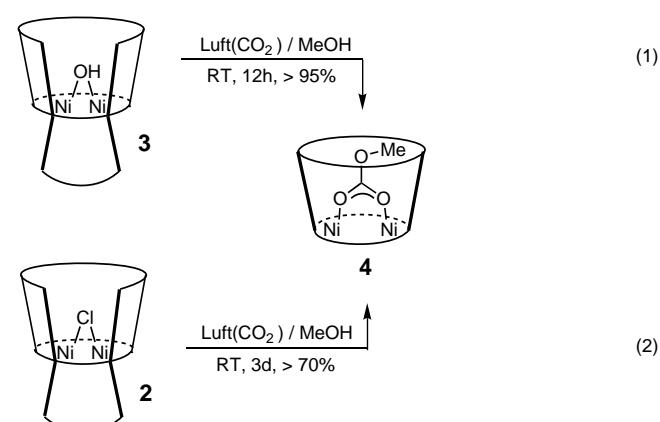
Es wurde bereits gezeigt, dass sich die Brückenliganden in Zweikernkomplexen des Typs A viel leichter ersetzen lassen, wenn anstelle von $(\text{L}^{\text{H}})^{2-}$ der permethylierte Ligand $(\text{L}^{\text{Me}})^{2-}$ eingesetzt wird (Schema 1).^[5] So kann der Hydroxo-verbrückte Komplex **3** (Tabelle 1), der den Ausgangspunkt dieser Arbeit darstellt, durch Reaktion der μ -Cl-Spezies **2** mit Natriumhydroxid in Methanol in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Tabelle 1. Hergestellte Komplexe, deren Strukturtyp und ausgewählte IR-spektroskopische Daten.^[a]

Komplex	Strukturtyp (d(M · · M) [Å])	$\nu(\text{RCO}_2^-)$ [cm ⁻¹]
$[(\text{L}^{\text{H}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})]^+$ 1	A (3.098) ^[5]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})]^+$ 2	A (3.201) ^[5]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})]^+$ 3	A (3.037) ^[5]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{COME})]^+$ 4	B (3.491) ^[6]	1633, 1332
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH}_2)]^{2+}$ 5	nicht bekannt ^[8]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{COH})]^+$ 6	B (3.471) ^[6]	1675, 1378
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{P(OH)}_2)]^+$ 8	B (3.569) ^[6]	1200, 1130
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{COET})]^+$ 9	B (3.485) ^[6]	1641, 1316
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{COR})]^+$ 10 ^[b]	B (3.490) ^[6]	1642, 1313
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})]^+$ 11	A (3.180) ^[6]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{COME})]^+$ 12	B (3.452) ^[6]	1630, 1336
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{COET})]^+$ 13	B (3.467) ^[6]	1634, 1319
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Zn}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CH})]^+$ 14a	B ^[c]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Zn}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ 14b	B (3.427) ^[6]	1585, 1428
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Zn}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})]^+$ 14c	B ^[c]	
$[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ 15	B (3.483) ^[6]	1588, 1426

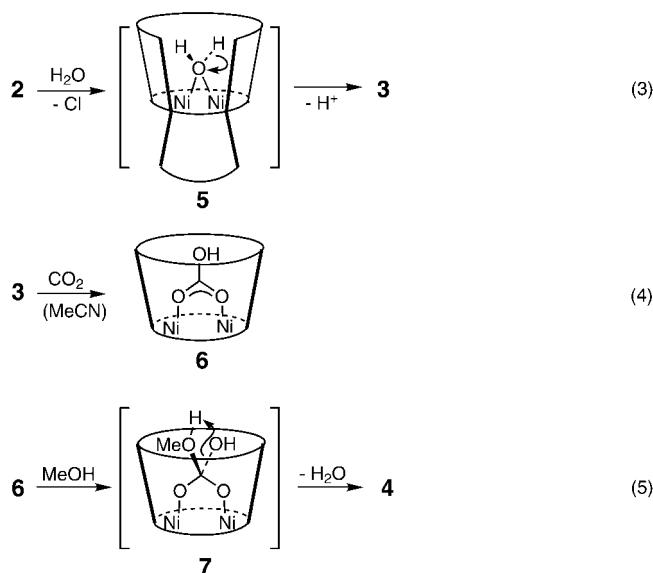
[a] Die Komplexe wurden als ClO_4^- - oder BPh_4^- -Salze isoliert. [b] R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. [c] Die experimentell bestimmten Strukturen von **14b** und **15** deuten darauf hin, dass auch **14a** und **14c** die Molekülform **B** aufweisen.

Wir haben jetzt gefunden, dass **3** Kohlendioxid aus der Luft in Form des Methylcarbonatkomplexes **4** in nahezu quantitativer Ausbeute fixiert [Gl. (1)]. Das Produkt wurde durch IR-Spektroskopie (Tabelle 1) und durch eine Kristallstruktur-



analyse identifiziert.^[6] Überraschenderweise erhielt man **4** auch dann, wenn eine Lösung des μ -Cl-Komplexes **2** in Methanol an der Luft gerührt wurde [Gl. (2)]. Dagegen reagierte **1** (Tabelle 1) nicht, was vermutlich auf die hydrophilere Umgebung um die Bindungsstelle zurückzuführen ist. Es sei darauf hingewiesen, dass die Amin-Funktionen in **2** alle methyliert sind, sodass keine Möglichkeit zur Bildung von H-Brückenbindungen besteht.

Im Allgemeinen ist die Fixierung von Kohlendioxid nur in basischem Reaktionsmedium möglich, weil hier nucleophile $[M-OH]$ - oder $[M-OR]$ -Gruppen das elektrophile Kohlenstoffatom des CO_2 -Moleküls angreifen können.^[7] Die in Gleichung (2) beschriebene Reaktion verläuft unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen, und ist daher recht ungewöhnlich. Der für die Bildung von **4** vorgeschlagene Mechanismus ist in den Gleichungen (3)–(5) wiedergegeben.



Der μ -Aquakomplex $[(L^{\text{Me}})\text{Ni}_2(\mu-\text{OH}_2)]^{2+}$ **5** kann als erste Zwischenstufe formuliert werden [Gl. (3)].^[8] Da der Aquagradient durch die beiden Lewis-sauren Ni^{II} -Zentren aktiviert wird, sollte die Deprotonierung von **5** zum bekannten μ -OH-Komplex **3** stark begünstigt sein. Tatsächlich wird bei der Bildung von **4** HCl eliminiert, was leicht durch pH-Indikatorpapier nachgewiesen werden kann. Als nächstes Intermediat wurde ein Hydrogencarbonatkomplex vermutet. Um diese Spezies abzufangen, wurde die in Gleichung (4) beschriebene Reaktion in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Das Tetraphenylboratsalz von **6** konnte in kristalliner Form erhalten werden, sodass eine Kristallstrukturanalyse möglich war. Im festen Zustand verbrückt das HCO_3^- -Ion die beiden Ni^{II} -Zentren in symmetrischer Weise. Es sei angemerkt, dass **6** in der Molekülform **B** (Schema 1) vorliegt, die gegenüber Komplexen des Typs **A** eine viel ausgeprägtere schalenförmige Bindungtasche aufweist. Die in Gleichung (5) beschriebene Methanolyse von **5** kann schließlich als der letzte Reaktionsschritt aufgefasst werden. Dies wurde durch das Experiment bestätigt. Die glatt verlaufende Umwandlung von **6** in **4** deutet darauf hin, dass die beiden

Metallionen das Carboxyl-Kohlenstoffatom des HCO_3^- -Liganden aktivieren und somit den nucleophilen Angriff des Lösungsmittels stark begünstigen.

Substitutionsreaktionen an Carboxyl-Kohlenstoffatomen verlaufen über tetraedrische Zwischenstufen. Im Falle von **6** bildet sich durch die reversible Addition des Methanolmoleküls an die Carbonylgruppe der Monomethylorthocarbonatkomplex **7** als Zwischenprodukt. Die Abspaltung von Wasser führt dann zum Produkt. Wenn die Reaktion in der Koordinationssphäre von **6** abläuft, dann muss in der Bindungstasche genug Raum für die Bildung der Orthocarbonat-Gruppe zur Verfügung stehen. Dies konnte durch die Koordination des H_2PO_4^- -Ions im Komplex $[(L^{\text{Me}})\text{Ni}_2(\mu-\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2)]^{+}$ **8**, der durch die in Gleichung (6) beschriebene Reaktion hergestellt wurde, bestätigt werden. Die H_2PO_4^- -Gruppe kann dabei als Platzhalter für die Orthocarbonat-Einheit angesehen werden (Abbildung 1). Eine weitere Bestätigung liefert die unter-

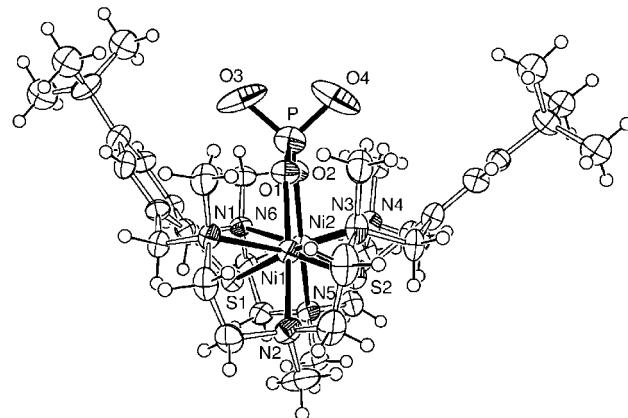
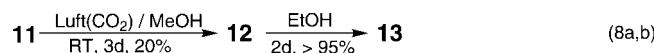
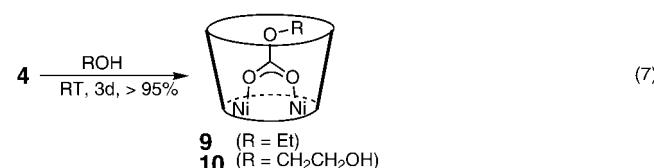
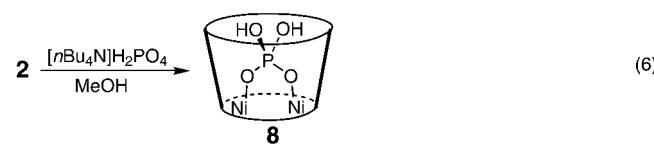


Abbildung 1. Molekülstruktur des H_2PO_4^- -Komplexes **8**.

schiedliche Reaktivität von **4** gegenüber primären, sekundären und tertiären Alkoholen. So kam es nur mit primären Alkoholen wie Ethanol oder Ethylenglycol zur Bildung der entsprechenden Umesterungsprodukte **9** bzw. **10** [Gl. (7)].



Mit sekundären ($i\text{PrOH}$) oder tertiären Alkoholen ($t\text{BuOH}$) fanden dagegen keine Umsetzungen statt. Der Reaktivitätsunterschied kann auf den begrenzten Reaktionsraum in der

Bindungstasche zurückgeführt werden, der nur die Bildung von Monoalkylorthocarbonaten primärer und nicht höherer Alkohole zulässt.

Weitere Experimente haben ergeben, dass die chemische Reaktivität des Cobalt(II)-Komplexes **11** (Tabelle 1) sehr der von **3** ähnelt. So konnten der Methyl- und der Ethylcarbonatkomplex **12** bzw. **13** durch Umsetzung des Monokations **11** mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Luft oder durch Umesterung der Alkylcarbonatkoplexe erhalten werden [Gl. (8a,b)]. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die chemische Reaktivität der Komplexe nicht auf eine spezifische Metall-dⁿ-Elektronenkonfiguration beschränkt ist, sondern auf der Lewis-Acidität basiert.

Vermutlich tragen auch hydrophobe Effekte zu der erhöhten chemischen Reaktivität von **2** und **3** bei. Der hydrophobe Charakter einer Bindungstasche kann durch ihre Tendenz bestimmt werden, unpolare Gäste stärker zu binden.^[9] Um dies zu untersuchen, wurden die relativen Stabilitätskonstanten (K_{rel}) der Formiato-, Acetato-, und Benzoatoverbrückten Zinkkomplexe **14a–c** (Tabelle 1) bestimmt. Die Stabilitätskonstanten nehmen in der Reihe **14a** < **14b** < **14c** zu und unterscheiden sich um zwei Größenordnungen ($K_{\text{rel}} = 0.1/1.0/5.0$). Je größer (unpolarer) also der organische Rest des Carboxylat-Ions RCOO^- ist, desto stärker wird es gebunden. Der beobachtete Trend kann nur auf hydrophobe Effekte zwischen den Substituenten des Carboxylatliganden und der Ligandmatrix des Komplexes zurückgeführt werden.

Die Synthese von neuen Zweikernkomplexen mit hydrophoben Bindungstaschen wurde beschrieben. Die Komplexe weisen eine erhöhte chemische Reaktivität hinsichtlich der Aktivierung und Umsetzung von kleinen Molekülen wie CO_2 auf. Wir untersuchen zurzeit die Möglichkeit, ob die Lewis-Acidität der Zweikernkomplexe durch eine Veränderung der Metalloxidationsstufen erhöht werden kann und ob durch die Variation der Alkylsubstituenten Einfluss auf die Größe und Form der Bindungstasche genommen werden kann.

Eingegangen am 5. Juli 2001 [Z17426]

- [1] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3027–3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2861–2864.
- [2] a) M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 865–867; b) T. Ooi, Y. Kondo, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3213–3215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3039–3041.
- [3] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74–91.
- [4] a) M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6571–6578; b) N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419–531; c) S. Blanchard, L. Le Clainche, M.-N. Rager, B. Chansou, J.-P. Tuchagues, A. F. Duprat, Y. Le Mest, O. Reinaud, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2861–2864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2732–2735.
- [5] B. Kersting, G. Steinfeld, *Chem. Commun.* **2001**, 1376–1377.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-166700 bis -166709 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (siehe auch Hintergrundinformationen).

- [7] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 1225.
- [8] Die erfolgreiche Synthese des μ -Pyridazin(pydz)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ni}_2(\mu\text{-pydz})]^{2+}$ zeigt, dass auch neutrale Substrate koordiniert werden können; B. Kersting, G. Steinfeld, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carcangue, J. D. Evanscek, K. N. Houk, F. Diederich, *Pure. Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2227–2236.

Funktionalisierte DNA: ein neues replizierbares Biopolymer**

Oliver Thum, Stefan Jäger und Michael Famulok*

Während der vergangenen zehn Jahre wurden verschiedenste Methoden entwickelt, welche die Isolierung von Biopolymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften aus hochgradig diversen Polypeptid- oder Nucleinsäurebibliotheken ermöglichen.^[1] Auf Polypeptiden basierende Bibliotheken benötigen Kodierungsstrategien, wie Phagen-,^[2] Ribosomen-^[3] oder mRNA-Display,^[4] welche eine eindeutige Verknüpfung des Phänotyps mit dem Genotyp gewährleisten. Nur dann ist man in der Lage, einige wenige Moleküle mit den gewünschten Eigenschaften aus Mischungen von bis zu 10^{14} individuellen Molekülen zu identifizieren.

Im Unterschied dazu haben funktionelle Nucleinsäuren wie Aptamere^[5] oder Ribozyme^[6] den Vorteil, dass sie die Informationen zu ihrer eigenen Replikation immer inhärent mitführen, wodurch spezielle Kodierungsstrategien zu ihrer Detektion und Optimierung überflüssig werden. Im Vergleich zu Polypeptiden haben sie jedoch den potentiellen Nachteil der geringen Diversität der chemischen Funktionalitäten, die von den vier natürlichen Nucleotiden zur Verfügung gestellt werden. Eine Erweiterung ihres Repertoires an funktionellen Gruppen sollte daher zu einer Steigerung ihrer katalytischen Eigenschaften und Bindungsmöglichkeiten führen.

Zur Zeit besteht daher ein großes Interesse an der Entwicklung von Methoden, die den Vorteil der direkten enzymatischen Amplifikation von Nucleinsäuren mit der chemischen Diversität von Polypeptiden verknüpfen, indem proteinähnliche Funktionalitäten an die Nucleobasen der DNA addiert werden. Beispielsweise wurden DNA-Moleküle, die funktionalisierte Reste enthalten, enzymatisch an natürlichen DNA-Template synthetisiert^[7] und zur In-vitro-Selektion genutzt.^[8] Über den Einbau von vier modifizierten Nucleotiden, die entweder Fluoreszenzfarbstoffe oder Alkinketten tragen, wurde zwar kürzlich berichtet,^[9] allerdings ist

[*] Prof. Dr. M. Famulok, Dipl.-Chem. O. Thum, Dipl.-Chem. S. Jäger
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735388
E-mail: m.famulok@uni-bonn.de

[**] Wir danken Dr. Andreas Marx, Universität Bonn, für wertvolle Hinweise und Diskussionen. Diese Arbeit wurde unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie, der Karl-Ziegler-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.