



Metal Amide Chemistry

Als eine der tragenden Säulen der metallorganischen Chemie erfährt die Verbindungsklasse der Metallamide ein rasantes Wachstum.

Die elektronische und sterische Vielseitigkeit von Amido-Liganden, die sich insbesondere auch die Natur in Metalloenzymen zu Nutze macht, hat in den zurückliegenden 25 Jahren zu bahnbrechenden Entdeckungen auf unterschiedlichen Gebieten der metallorganischen Chemie geführt. Als repräsentative Beispiele seien wichtige enantioselektive organische Transformationen wie die Hydroaminierung, die Polymerisationskatalyse (Cyclopentadienyl-freie „Postmetallocen“-Katalysatoren für die Polyolefin- und Polylactid-Herstellung), die Aktivierung kleiner Moleküle wie N_2 oder N_2O und die Materialchemie (metallorganische Gasphasenabscheidung, Nanochemie) genannt. Maßgeschneiderte Metallamid-Komplexe entpuppten sich insbesondere als formidable Synthesevorstufen für analysenreine Alkoxid- und Alkyl-Derivate gemäß neuer Protonolyse- bzw. Amideliminierungs-Protokolle. Das vorliegende Buch ist eine längst überfällige Zusammenfassung der Metallamid-Chemie der letzten drei Jahrzehnte, also seit dem Erscheinen der umfassenden Abhandlung *Metal and Metalloid Amides* von M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger und R. C. Srivastava, publiziert von Ellis Horwood Ltd im Jahre 1980.

Das vorliegende Buch von Michael F. Lappert und Philip P. Power, sowie deren ehemaligen Postdoktoranden Andrey V. Protchenko und Alexandra L. Seeber behandelt die Literatur von 1980 bis 2007 umfassend, aber nicht erschöpfend und ist in zehn Hauptkapiteln untergliedert. Einer sehr gelungenen kurzen Einleitung, in der wichtige Entwicklungen auf dem Gebiet herausgestellt werden, folgen neun Kapitel, deren Unterteilung gemäß dem Periodensystem der Elemente erfolgt. Alle Kapitel stellen einen direkten Bezug zum 1980er-Vorläuferbuch her, wobei die „Fortschritte“ auf dem jeweiligen Gebiet nicht selten in Form von Zahlen dokumentiert werden. So stieg zum Beispiel die Zahl der bibliographischen Zitate für Amid-Komplexe der Gruppe 3 und 4f/5f- sowie d-Übergangsmetalle von 317 (bis 1980) auf 1110 (nach 1980). Die Autoren setzen die Schwerpunkte vor allem in den Bereichen der Synthese, Strukturchemie (Röntgenstrukturanalysen) und Reaktionen/Reaktivitäten von neutralen, kationischen und anionischen Metallamid-Derivaten.

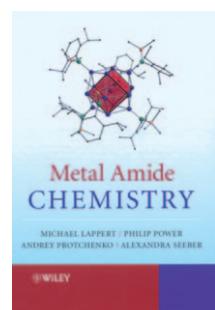
Die Vielfalt der eingesetzten Amido-Liganden ist sehr groß, und es sind insbesondere die sterisch anspruchsvollen Vertreter, die eine faszinierende Strukturchemie und neuartige Reaktivitätsmuster

von Metall-Komplexen implizieren. Prominente Beispiele sind der einzähnige Ligand $[N-(SiMe_3)C_6H_3Mes_2-2,6]$ ($Mes = C_6H_2Me_3-2,4,6$), der die Isolierung eines monomeren Ga^1 -Komplexes ermöglichte, oder ein extrem sperriger Hexaisopropylterphenyl-substituierter Triamido-Ligand, der die passende Umgebung zur Untersuchung der Reduktion („Aktivierung“) von N_2 an Mo^{III} -Zentren schafft. Aber auch die etablierten Silylamido-Liganden stellen ihr einzigartiges Potenzial zur Stabilisierung von Metallen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen mehrfach unter Beweis, so in monomerem $[Ce^{IV}\{N(SiMe_3)_2\}_2Br]$ oder in den metalloiden Clustern $[Al_{17}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{2-}$ und $[Ga_{84}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{4-}$. Mischungen aus $[K\{N(SiMe_3)_2\}]$ und $[Zn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ können Toluol deprotonieren und bilden in Gegenwart von Spuren O_2/H_2O sogenannte „inverse Kronen“ $\{[M_2Zn_2\{N(SiMe_3)_2\}_4(O_2)\}_\infty$ ($M = Na, K$), weitere beeindruckende Belege für ungewöhnliche Metallamid-Reaktivitäten und -Aggregationen mit derart robusten Amido-Liganden.

Während Ausführungen über vierzähnige makrocyclische Liganden wie die biologisch relevanten Porphyrinato-Liganden den Rahmen dieses Buches offensichtlich sprengen würden, werden die rein anorganischen NH_2^- -Liganden oder auch Imido-Derivate und diverse funktionalisierte Mono-, Di- und Triamid-Komplexe durchaus berücksichtigt. Verständlicherweise wollen die Autoren hier nicht die Fülle an d-Übergangsmetallamid-Komplexen umfassend besprechen, doch zwei Tabellen zu strukturell charakterisierten Derivaten mit nichtchelatisierenden Diorganoamido-Liganden gewähren dem Leser einen ungefähren Einblick in die Aktivitäten bei den jeweiligen Metallen.

Leider wurde von den Autoren die Struktur des Vorläuferbuchs nicht vollständig übernommen, da der damalige zweite Teil, der sich auf ca. 150 Seiten ausschließlich mit den Eigenschaften und Anwendungen von Metallamid-Komplexen auseinandersetzte, fallengelassen wurde. Zwar versuchen die Autoren, diese wichtigen Informationen in die einzelnen Kapitel einzugliedern, jene sind jedoch unter all den Formeln und Verbindungsnamen nicht leicht zu finden. Ohne Zweifel hätten die Leser eine übersichtliche Zusammenfassung zum Status Quo der Metallamid-Applikationen auf den Gebieten der Katalyse und Materialwissenschaft sehr zu schätzen gewusst.

Alles in allem ist *Metal Amide Chemistry* ein sehr gelungenes Projekt, und ich kann es ohne Vorbehalt allen Kollegen und Studenten empfehlen, deren Forschungsinteressen auf den Gebieten der Organometallchemie, der organischen Chemie, sowie der anorganischen Chemie liegen. Das Buch hat jedoch nicht das Kaliber eines Lehrbuchs wie das 1980er Vorläuferbuch – ein Anspruch, der von



Metal Amide Chemistry
Von Michael F. Lappert,
Andrey V. Protchenko,
Philip P. Power und Alexan-
dra L. Seeber. John Wiley &
Sons, Hoboken 2008. 370 S.,
geb., 109,00 €.—ISBN 978-
0470721841

den Autoren übrigens zu keinem Zeitpunkt erhoben wird –, sondern es fällt mehr in die Kategorie eines äußerst wertvollen Nachschlagewerks, das nicht nur gründliche Fachkenntnisse zu einer der wichtigsten metallorganischen Verbindungsklassen vermittelt, sondern dem Leser gleichzeitig hilft, eigene Ideen zu entwickeln.

Reiner Anwander

Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen (Deutschland)

DOI: [10.1002/ange.200905766](https://doi.org/10.1002/ange.200905766)



Metal Complex–DNA Interactions

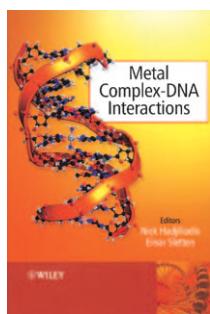
Die Wechselwirkung von Metallkomplexen mit DNA fasziniert Chemiker schon seit langer Zeit. Dabei haben die Entdeckung der Antitumoraktivität von *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] (Cisplatin) in den späten 1960er Jahren und die anschließende Untersuchung seiner DNA-Bindungseigenschaften sicher zu einem der am besten bekannten Beispiele für Metallkomplex-DNA-Wechselwirkungen geführt; sie stellen aber auf keinen Fall das einzige Beispiel dar. Nick Hadjiliadis und Einar Sletten haben nun die Herausforderung angenommen, ein Buch zusammenzustellen, das den mannigfältigen Aspekten dieses ständig wachsenden Forschungsgebiets gerecht wird. Dabei haben sie es geschafft, eine beeindruckende Zahl von Autoren aus mehr als einem Dutzend Ländern zu überzeugen, sie in ihren Bemühungen zu unterstützen. Das resultierende Buch *Metal Complex–DNA Interactions* ist in 18 unabhängige Kapitel eingeteilt. Der Übersicht halber, und um die Fülle an verfügbarer Information besser zu strukturieren, haben die Herausgeber das Buch in vier Abschnitte eingeteilt: „Basic Structural and Kinetic Aspects“, „Medicinal Applications“, „DNA Recognition: Nucleases and Sensors“ sowie „Toxicological Aspects“.

Der einleitende Abschnitt über „Basic Structural and Kinetic Aspects“ umfasst vier Kapitel, von denen das erste einen Einblick in NMR-spektroskopische Studien zum sequenzselektiven Binden von Übergangsmetallionen und Platinkomplexen an DNA präsentiert. Der Abschnitt enthält ferner ein Kapitel zur Thermodynamik von Metallionen-DNA-Wechselwirkungen und vermittelt einen Überblick darüber, wie das Binden von Metallionen mithilfe von optischer Spektroskopie untersucht werden kann. Das dritte Kapitel bietet eine detaillierte Beschreibung der zahlreichen möglichen Faltungstopologien von Guanin-Qua-

druplexen und spezifiziert, ob und wie diese mit der Art der vorhandenen Metallionen korrelieren. Im letzten Kapitel erhält man einen Überblick über supramolekulare Aspekte der Übergangsmetall-Nucleobasen-Chemie. Das Kapitel legt in diesem Zusammenhang das Hauptaugenmerk nicht auf die Anlagerung von Metallen an die DNA als solche, sondern eher auf die Strukturen von Metallkomplexen der Nucleobasen-Bausteine.

Der zweite Abschnitt, über „Medicinal Applications“, enthält sechs Kapitel, von denen sich vier mit der Verwendung von Platinkomplexen beschäftigen. Nach einer kurzen Einführung in die Wirkungsweise des bekannten Antitumormedikaments Cisplatin bietet das erste Kapitel einen detaillierten Einblick in mögliche Konformere von Modellkomplexen des vorherrschenden Cisplatin-Addukts, gefolgt von einem Kapitel über biologische Reaktionen auf Platin-induzierte DNA-Schädigung. Einer Diskussion der Telomere und der RNA-Komponente der Telomerase als potenzielle Targets für Platinkomplexe folgt eine Einführung in die grundlegenden Prinzipien und Konzepte der photodynamischen Krebstherapie mit Ruthenium-, Osmium- und Rhodiumkomplexen. Die verbleibenden beiden Kapitel berichten über die Verwendung platinierter Oligonukleotide als potenzielle Antisense- oder Antigen-Mittel zur Regulierung der Genexpression sowie über die Wechselwirkung von Rhodium- und Organozinnkomplexen mit DNA. Diese Aufzählung verdeutlicht, dass diejenigen Leser, die detaillierte Berichte über herkömmliche Platin-DNA-Chemie erwarten – also darüber, wie die Komplexbildung zur Abwirkung von Duplex-DNA führt – etwas enttäuscht werden könnten. Andererseits haben zahlreiche der hier vorgestellten, weniger etablierten Aspekte von Platinkomplex-DNA-Wechselwirkungen durchaus ein großes Publikum verdient, und die Entscheidung der Herausgeber, sie in ihrem Buch zu berücksichtigen, wird sicher bei der Verbreitung dieser neuen Ansätze hilfreich sein.

Der dritte Abschnitt mit dem Titel „DNA Recognition: Nucleases and Sensors“ beginnt mit einem Kapitel über Furchen-bindende Ruthenium(II)-Komplexe als Sonden zur Erkennung von Nicht-Duplex-DNA und behandelt kurz auch intercalierende Komplexe. Das zweite Kapitel präsentiert dem Leser Konjugate aus kleinen Peptiden und DNA bindenden Metallkomplexen, entwickelt zur Einführung von Sequenzspezifität beim Binden der Nucleinsäure. Die verbleibenden drei Kapitel beleuchten verschiedene Aspekte der Nucleinsäure-Hydrolyse. Sie berichten über künstliche Restriktionssysteme mit metallbasiertter Reaktivität, über katalytische DNA (DNAzyme) als Sensoren für Metallionen sowie über streng von zwei Metallionen abhängige Katalyse in Nucleinsäure prozessierenden Enzymen.



Metal Complex–DNA Interactions
Herausgegeben von Nick Hadjiliadis und Einar Sletten. Wiley-VCH, Weinheim 2009. 544 S., geb., 125,00 €. – ISBN 978-1405176293