

CO₂-Aktivierung an Übergangsmetallzentren: Simulation enzymatischer CO₂-Fixierungs- und Transferreaktionen durch elektronenreiche (Diazadien)magnesium- und -mangan-Komplexe

Dirk Walther^{*a}, Uwe Ritter^a, Rhett Kempe^b, Joachim Sieler^b und Bernd Undeutsch^a

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität^a,
D-6900 Jena

Fachbereich Chemie der Universität Leipzig^b,
D-7010 Leipzig

Eingegangen am 10. Januar 1992

Key Words: Carbon dioxide fixation / Metal complexes / Diazadiene ligands / Carboxylation / Enzyme models

Activation of CO₂ at Transition-Metal Centres: Simulation of Enzymatic CO₂ Fixation and Transfer Reactions by Electron-Rich (Diazadiene)magnesium and -manganese Complexes

Electron-rich diazadiene complexes of Mg and Mn can be used as model compounds for enzymatic carboxylation reactions e.g. the „dark reaction“ of the photosynthesis or in biotin-dependent CO₂ conversion reactions. The activity of the complexes to fix and transfer carbon dioxide strongly depends on the nature of the metal (Mg and Mn are active central atoms, other transition metals are inactive), the π aciditity of the che-

late ligand, and the structure of the complexes. The dimeric manganese complex **IIa**, the structure of which could be determined by X-ray structure analysis, is one of the most active compounds. NMR studies reveal that the CO₂ transfer to substrates with active C—H bonds takes place in the coordination sphere of the metal atom. Carrier of activated CO₂ is the N—COO group.

Die entscheidenden Schritte, in denen CO₂ unter C—C-Verknüpfung in organische Materie übergeführt wird, sind in biologischen Systemen Carboxylierungs-Reaktionen, die z.B. in der „Dunkelreaktion“ des Photosynthesecylus und bei Biotin-gesteuerten Umsetzungen ablaufen. Diese wichtigsten enzymatischen Reaktionen des Kohlendioxids besitzen vom Standpunkt der Syntheseschemie, die bislang nur wenige effiziente katalytische Methoden zur C—C-Verknüpfung von CO₂ entwickelt hat^[1], folgende gemeinsame Merkmale:

- Beide Reaktionen sind formal Carboxylierungs-Reaktionen von Substraten mit aktiven C—H-Bindungen.
- Metall (Mg, Mn in Biotin-abhängigen Reaktionen, Mg bei D-Ribulose-1,5-bis-phosphat-(RuBP)-Carboxylase) aktivieren in vivo die Reaktion; andere Metalle wirken entweder signifikant schwächer oder überhaupt nicht^[2].
- Die Aktivierung von CO₂ erfolgt sehr wahrscheinlich über eine N-Carboxylat-Bildung (am Biotin bzw. Lysin 201^[3], doch werden für RuBP-Carboxylase auch Alternativen diskutiert^[4].

Über den Ablauf der CO₂-Transferreaktion auf das organische Substrat und über die Rolle, die unterschiedliche Metalle im CO₂-Fixierungsprozeß bzw. bei der CO₂-Übertragung spielen, ist bisher wenig bekannt^[1,2].

Zwar konnten bei der Umsetzung von RMgX mit cyclischen Harnstoffen und verwandten Verbindungen XMg-Amid-Verbindungen *in situ* hergestellt werden, mit deren Hilfe z.T. die Carboxylierung C—H-acider Verbindungen gelang^[5], doch lieferten diese Untersuchungen naturgemäß keine Hinweise über den Ablauf der Reaktion als Funktion

unterschiedlicher Metalle und keine Aussagen über den Mechanismus der CO₂-Transformation.

Reversible CO₂-Carrier, die in Abhängigkeit von der koordinativen Umgebung des Metall-Atoms und vom Substrat CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen fixieren bzw. eliminieren und damit den ersten Schritt einer Aktivierung über N-Carboxylat-Bildung simulieren, wurden von uns durch Umsetzung von (Azomethin)nickel(0)-Komplexen mit CO₂ erhalten, in deren Verlauf sich cyclische N-Carboxylate bilden^[6].

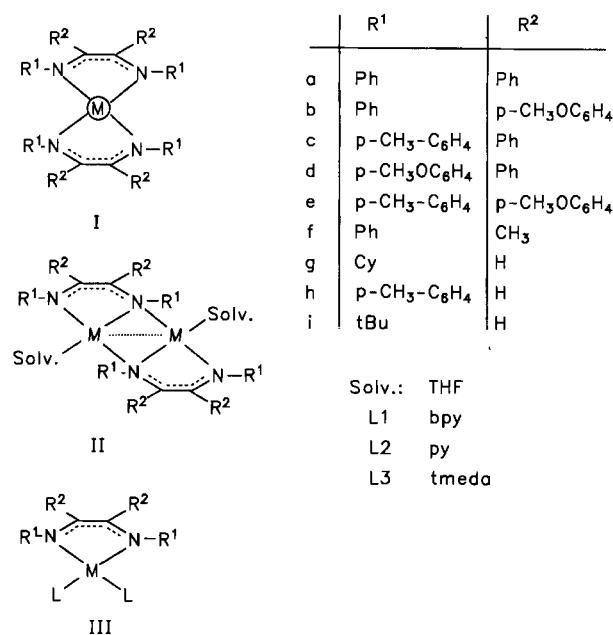
Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, niedermolekulare Modellverbindungen herzustellen, die *beide* Teilschritte der Carboxylierungs-Reaktion zu modellieren gestatten: CO₂-Fixierung als N-Carboxylat und CO₂-Transfer auf organische Substrate mit C—H-Bindungen.

Informationen über die koordinationschemischen Voraussetzungen, die zur Bildung CO₂-aktivierender Zentren führen, sollten durch breite Variation von Metall-Atom, Diazadien-Ligand und Strukturtyp erhalten werden; NMR-spektoskopische Untersuchungen ermöglichen, die CO₂-Transformation am Metall-Zentrum direkt zu beobachten.

Der erste Schritt: CO₂-Fixierung an elektronenreichen (1,4-Diazadien)magnet-Komplexen

Schema 1 zeigt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metall-Komplexe. Angaben zur relativen Geschwindigkeit der CO₂-Fixierung, sowie Informationen über die Verbindungen, die auch beim zweiten Schritt — der CO₂-Transformation — aktiv sind, vermittelt Tab. 1.

Schema 1. Übersicht über die untersuchten (Diazadien)metall-Komplexe



Tab. 1. CO₂-Fixierung und Übertragung auf Acetophenon bzw. Aceton durch elektronenreiche (Diazadien)metall-Komplexe; Verbindungen **Ih**, **IIb**, **IIc**, **IId**, **IIIa¹**, **IIIa²** und **IIIa³** mit M = Mg wurden nicht synthetisiert, obwohl naheliegt, daß sie CO₂-aktiv sind

Verbind.-Typ	Metall	rel. Geschw. d. CO ₂ -Fixierung ^[b]	Gegenüber CO ₂ inaktive Verbindungen ^[a]	
			Typ	Metall
Ia	Mg, Mn	Mg, Mn 0.27	Ia (ML ₂)	Fe ^[8] Co ^[8] Ni ^[7a]
Ib	Mg, Mn	—	(ML ₃)	Ti ^[8] V ^[8] Cr ^[8]
Ic	Mg, Mn	—	Cp ₂ TiL	Ti ^[8]
Ih	Mn ^[10]	—	Ib	Ni ^[7a] Fe Co
IIa	Mg, Mn	Mg 1.0 Mn 0.63	Ic	Ni ^[7a]
IIb	Mn	Mn 0.17	If	Ni ^[9]
IIc	Mn	Mn 0.23	Ig	Ni ^[7a,b] Mn ^[10]
IId	Mn	Mn 0.14	Ih	Ni ^[7a,c]
IIIa¹	Mn	Mn 0.21	Ii	Ni ^[7a,b] Mn ^[10]
IIIa²	Mn	Mn 0.20	IIa	Zn
IIIa³	Mn	—	IIe	Ni

^[a] CO₂-inaktive Verbindungen: keine CO₂-Fixierung und -Übertragung. — ^[b] Bez. auf **IIa** (M = Mg): 1.

Erstes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß CO₂-Transferreaktionen nur mit Hilfe solcher Komplexe stattfinden, die CO₂ auch fixieren.

Die Fähigkeit von Komplexverbindungen mit Diazadien-Liganden, CO₂ zu binden und dadurch zu aktivieren, hängt in eindrucksvoller Weise von der Natur der Zentralatome ab – lediglich Magnesium- oder Mangan-Verbindungen sind aktiv, also Komplexe mit den Metallen, die in vivo Aktivatoren sind.

Die CO₂-Aufnahme wird aber auch durch die Natur der Diazadien-Liganden gesteuert. Unter den Mangan-Verbindungen existieren mit **Ia**–**Ih** aktive und mit **Ig** und **Ii** in-

aktive Komplexverbindungen von gleichem Strukturtyp ML₂.

Durch Variation des Strukturtyps (**I**, **II** oder **III**) läßt sich die Aktivität der Mg- und Mn-Verbindungen in relativ weiten Grenzen einstellen. Komplexe der Zusammensetzung ML₂ werden weniger aktiv, wenn ein Diazadien-Ligand durch 1 Äquiv. 2,2'-Bipyridyl oder 2 Äquiv. Pyridin ausgetauscht wird, während der Übergang zu Verbindungen des Typs **IIa**, die durch THF-Koordination nur schwach blockierte Koordinationsstellen aufweisen, eine Reaktivitätssteigerung bewirkt.

Eine „Feinabstimmung“ kann dann durch periphere Substituenten am Chelatliganden erreicht werden, wie der Vergleich der Reihe **IIa**, **IIb**, **IIc** und **IId** belegt.

Innerhalb des Untersuchungsfeldes wird also das Maximum der Aktivität bei den Komplexen **IIa** erreicht. Ein Vergleich zwischen Magnesium- und Mangan-Komplexen zeigt, daß Magnesium-Komplexe reaktiver sind. Das gilt sowohl für Komplexe des Typs ML₂ als auch für die des Typs ML. Abb. 1 gibt das Ergebnis ausgewählter Untersuchungen dazu wieder.

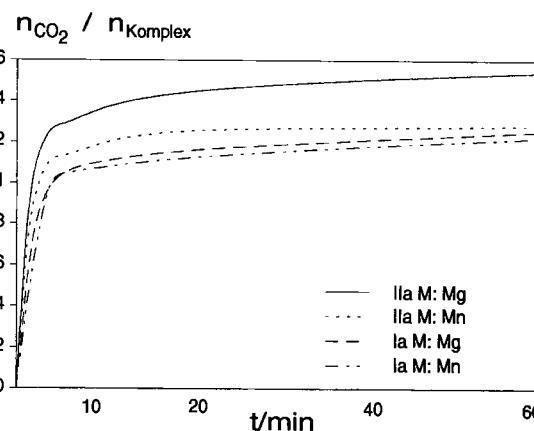


Abb. 1. Geschwindigkeit der CO₂-Fixierung ausgewählter Diazadien-Komplexe; $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{Komplex}}$: Zahl der Äquiv. fixiertes CO₂/Äquiv. Komplex

Die Bildung der N-Carboxylate kann im IR-Spektrum anhand einer breiten CO₂-Bande bei $\tilde{\nu} = 1610$ –1640 cm^{−1} erkannt werden. Die Verbindungen sind isolierbar. Während Mg-Komplexe mit den in Tab. 1 untersuchten Liganden sowohl als Diazadien-Komplexe ML und ML₂ als auch als N-Carboxylate diamagnetisch sind, ändern die Mn-Komplexe ($\mu_{\text{eff}} \approx 3$ B.M.) bei der Carboxylat-Bindung ihr magnetisches Verhalten. Mit $\mu_{\text{eff}} = 5.9$ B.M. bilden sich high-spin-Mn^(III)-Komplexe.

Struktur von **IIa(Mn)**

Da Verbindungen des Typs **IIa** die aktivsten CO₂-fixierenden Komplexe darstellen, war es von besonderem Interesse, deren Struktur aufzuklären. Für die Mangan-Verbindung gelang die Züchtung von Einkristallen aus THF. Die Verbindung hat im festen Zustand einen Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 2.9$ B.M.

Die Numerierung der Atome und das Strukturprinzip ist aus Abb. 2 ersichtlich. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur (Stereopaar).

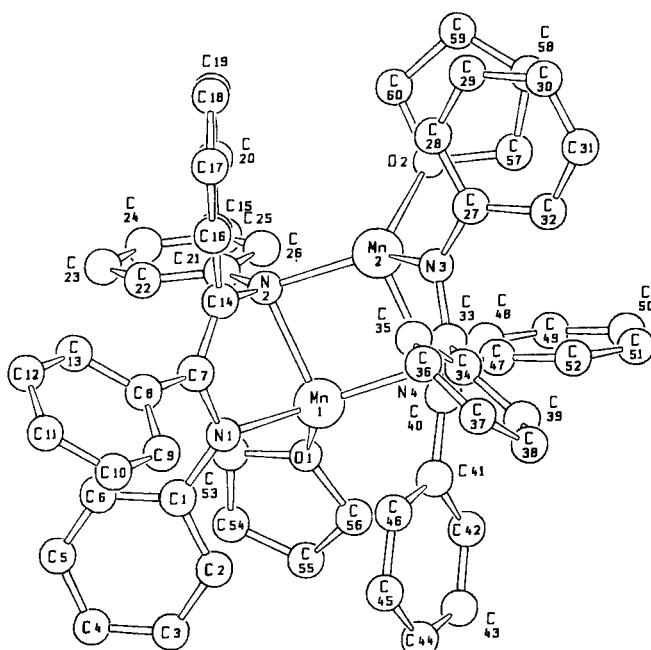


Abb. 2. Strukturprinzip von **IIa(Mn)** und Numerierung der Atome; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn(1)–Mn(2) 2.935(1), Mn(1)–N(1) 2.040(6), Mn(2)–N(2) 2.076(5), Mn(2)–N(3) 2.031(4), Mn(1)–N(2) 2.240(6), Mn(2)–N(4) 2.219(6), Mn(1)–N(4) 2.066(5), Mn(2)–O(2) 2.105(5), Mn(1)–O(1) 2.120(4), N(3)–C(33) 1.363(9), N(1)–C(7) 1.41(1), N(4)–C(40) 1.479(7), N(2)–C(14) 1.460(8), C(33)–C(40) 1.384(9), C(7)–C(14) 1.35(1), N(1)–Mn(1)–O(1) 106.1(2), N(3)–Mn(2)–O(2) 108.1(2), N(1)–Mn(1)–N(2) 79.8(2), N(3)–Mn(2)–N(2) 129.5(2), N(1)–Mn(1)–N(4) 133.9(2), N(3)–Mn(2)–N(4) 81.4(2), N(2)–Mn(1)–N(4) 93.8(2), N(2)–Mn(2)–N(4) 94.2(2), Mn(1)–N(2)–Mn(2) 85.6(2), Mn(1)–N(4)–Mn(2) 86.4(2)

Der dimere Komplex wird gebildet, indem jeweils ein Stickstoff-Atom der Benzylbis(phenylimin)-Liganden [N(2) und N(4)] als Brückenatom fungieren. Die vierte Koordinationsstelle am Mangan-Atom wird durch ein Sauerstoff-Atom von THF besetzt. Die Atome Mn(1), Mn(2), N(2) und N(4) bilden ein fast regelmäßiges Quadrat (Winkelsumme

359.9°, maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 0.004 Å). Gegenüber dieser Ebene bilden die Ebenen mit den Atomen Mn(1), O(1), N(1) bzw. Mn(2), O(2), N(3) Diederwinkel von 64.4 bzw. 68.6°. Die Koordination der beiden Mangan-Atome ist somit verzerrt tetraedrisch. Die beiden Tetraeder sind über die Brücken-Stickstoff-Atome kantenverknüpft. Zwischen beiden Metall-Atomen bestehen bindende Wechselwirkungen (Mn–Mn-Abstand 2.935 Å).

Die unterschiedlichen Funktionen der Stickstoff-Atome im Komplex **IIa** zeigen sich auch in den Bindungsabständen: Die nicht verbrückten Donorgruppen N(1) und N(3) weisen kurze Mn–N-Abstände 2.040 bzw. 2.031 Å auf, die beiden verbrückenden N-Atome N(2) und N(4) zeigen mit 2.071 und 2.229 Å deutlich längere Abstände zu den Zentralatomen. Auch die C–N-Abstände sind unterschiedlich: kurzen Abständen von N(1) und N(3) (1.384 Å) stehen signifikant längere in den verbrückenden Azomethin-Gruppen von N(2) und N(4) (1.479 Å) gegenüber, diese Stickstoff-Atome besitzen also stärkeren „Amid-Charakter“. Somit erhält der dimere Mangan-Komplex Zentren unterschiedlich hoher Reaktivität: Neben den beiden durch THF nur relativ schwach blockierten Koordinationsstellen der Zentralatome sind möglicherweise die Mn(1)–N(2)–Mn(2)- und Mn(1)–N(4)–Mn(2)-Bindungen besonders reaktiv.

Der zweite Schritt: CO₂-Transformation unter Carboxylierung von C–H-Bindungen

Wie Tab. 1 ausweist, sind alle Komplexverbindungen, die CO₂ fixieren, auch in der Lage, dieses CO₂ auf Acetophenon oder Aceton zu übertragen (Schema 2).

Schema 2. Carboxylierung organischer Substrate

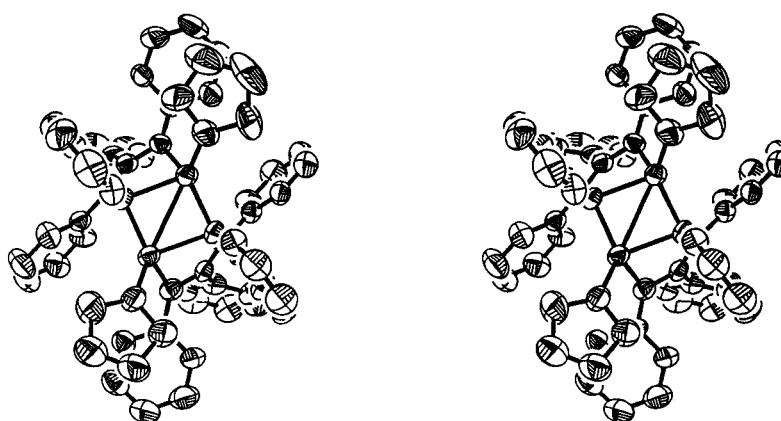
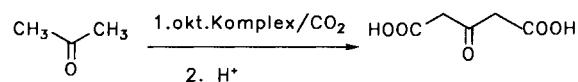
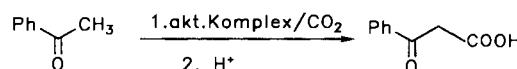


Abb. 3. Molekülstruktur (Stereopaar) von **IIa(Mn)**

Im letzteren Fall erfolgt sogar eine Dicarboxylierung. Die Reaktionen finden bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen in THF oder DMF statt und können sowohl mit den isolierten *N*-Carboxylaten als auch *in situ* durch Einleiten von CO₂ in Lösungen aktiver Metall-Komplexe, sowie durch nachfolgende Zugabe des Substrats durchgeführt werden. Die relative Geschwindigkeit der Carboxylierungs-Reaktion von Aceton mit ausgewählten aktiven Mn-Komplexen ist in Abb. 4 wiedergegeben.

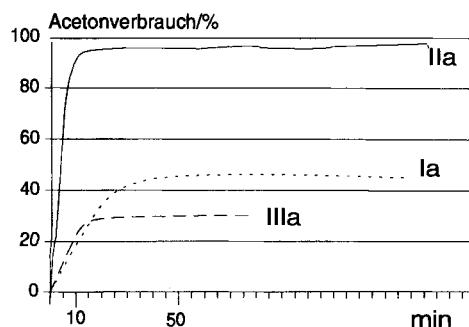


Abb. 4. Geschwindigkeit der Carboxylierung von Aceton mit (Diazadien)mangan-Komplexen

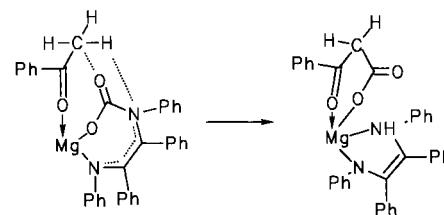
Daraus geht hervor, daß **IIa** nicht nur im CO₂-Fixierungsschritt die aktivste Verbindung ist, sondern daß auch deren *N*-Carboxylat CO₂ am schnellsten und vollständig transformiert. **IIa** hat bei Raumtemperatur CO₂ nach ca. 10 min praktisch vollständig auf Aceton übertragen. Auch für die anderen untersuchten Systeme (Abb 4) gilt, daß die CO₂-Fixierungsaktivität und Geschwindigkeit der CO₂-Übertragung korrelieren. ¹³C-NMR-Messungen am Mg-Komplex **IIa** ergaben die für eine unsymmetrische Struktur zu erwartende Anzahl von 18 Signalen, die mit einer dimeren Struktur, ähnlich der des Mn-Komplexes **IIa**, im Einklang steht. Bei der Bildung des *N*-Carboxylats verändern diese Signale nur wenig ihre Lage. Ein neues Signal bei δ = 164.7 lässt sich der gebildeten COO-Gruppe zuordnen. Während freies Acetophenon im ¹³C-NMR-Spektrum bei δ = 25.7 und 197 die Signale der CH₃- und C=O-Kohlenstoff-Atome zeigt, die sich bei Wechselwirkung mit **IIa** nur unwesentlich nach δ = 25.3 und 203 verschieben, erfolgt eine schnelle Reaktion des Acetophenons mit dem *N*-Carboxylat, als deren Ergebnis die neuen Signale bei δ = 33 (CH₂-Gruppe), 166 und 169.8 (C=O- und COO-Gruppe) erscheinen.

Daß sich aus der CH₃-Gruppe von Acetophenon (Sigulett bei δ = 2.6) eine CH₂-Gruppierung gebildet hat, wird auch aus dem ¹H-NMR-Spektrum erkennbar. Das bei δ = 3.48 erscheinende Singulett entspricht in Lage und Intensität (2H) dieser Gruppe, während die Lage der Signale für die Phenyl-Protonen des Substrats nur unwesentlich verändert wird und deren Intensität (5H) konstant bleibt.

Somit wird am Metall-Atom durch die Reaktion des *N*-Carboxylats mit koordiniertem Acetophenon das Anion der Benzoylessigsäure aufgebaut – ein Vorgang, der durch Schema 3 illustriert werden kann: Im ersten Schritt tritt das Substrat in eine (schwache) koordinative Wechselwirkung mit dem Zentralatom, wodurch eine sterisch günstige An-

ordnung für den Protonen-Transfer von der CH₃-Gruppe zum benachbarten Stickstoff-Atom der N-COO-Gruppe erreicht wird. Beim Übergang des Protons zum N-Atom der Carbamat-Gruppe wird dieses Atom zunehmend positiviert, während die CH₃-Gruppe in die negativierte CH₂-Gruppe übergeht. Beide Effekte begünstigen die C–C-Verknüpfung zwischen der COO- und der CH₂-Gruppe (Schema 3).

Schema 3. Vorstellungen zum Ablauf der Reaktion zwischen Metall-*N*-Carboxylat und Acetophenon



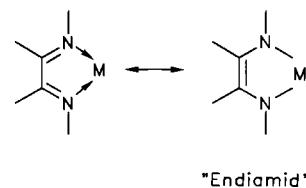
Das Ergebnis dieser Umordnung ist die Ausbildung eines Chelatsechsringes am Metall-Komplex, der das Anion der Benzoylessigsäure enthält und dessen Bildung thermodynamisch begünstigt ist.

Auch für die Carboxylierung von Aceton kann die Bildung der CH₃-CO-CH₂-COO-Gruppierung ¹³C-NMR-spektoskopisch am Metall-Zentrum nachgewiesen werden, (CH₃: δ = 32; CH₂: δ = 30; CO: δ = 187.4; COO: δ = 167).

Diskussion

Die Frage, warum bestimmte (Diazadien)mangan-Komplexe CO₂ aktivieren, andere Komplexe aber inaktiv sind, läßt sich mit den vorliegenden Ergebnissen plausibel klären. Offensichtlich ist nur das Strukturelement gegenüber CO₂-Insertion aktiv, das ein Diazadien überwiegend in der „Endiamid“-Form gebunden enthält (Schema 4). Das wird erreicht, wenn einerseits π-acide Liganden und andererseits möglichst elektropositive Metalle verwendet werden.

Schema 4. „Endiamid“-Struktur der aktiven Komplexe



Variationen des Strukturtyps und Substituentenänderungen an der Peripherie bewirken dann eine Verstärkung oder Abschwächung der Reaktivität gegenüber CO₂, ohne das prinzipielle Reaktionsmuster zu verändern, solange durch Ausbildung der „Endiamid“-Struktur das Stickstoff-Atom der *N*-Carboxylat-Gruppe genügend negativiert ist. Daß Magnesium-Komplexe aktiver als Mangan-Verbindungen gleichen Strukturtyps sind, kann durch die geringere Elektronegativität des Magnesiums im Vergleich zum Mangan erklärt werden. Beide Metalle sind übrigens oxophil und

begünstigen dadurch auch die Koordination von CO-Gruppen der Substrate, die außerdem bei Verbindungen des Typs II besser zu realisieren ist, als bei Komplexen des Typs I oder III, deren Koordinationsstellen stärker blockiert sind.

Vergleich zwischen Modellreaktion und enzymatischer Umsetzung

Folgende gemeinsame Merkmale treten beim Vergleich der hier beschriebenen Modellreaktion mit den enzymatischen Umsetzungen auf:

1. Aktivierungsschritt für Kohlendioxid ist in beiden Fällen eine N-Carboxylat-Bindung.
2. Manganese ist das Metall, das am stärksten aktivierend wirkt, Mangan hat ebenfalls eine signifikante, aber schwächer ausgeprägte Aktivatorfunktion.
3. Der CO₂-Transfer erfolgt in beiden Fällen als Carboxylierungs-Reaktion aktiverer C—H-Bindungen.

Unterschiede bestehen vor allem in der Energiezuführung: Während durch Beteiligung von ATP im enzymatischen Prozeß extern Energie zugeführt wird, wird in den hier beschriebenen Systemen Energie intern im Komplex gespeichert („elektronenreiche Diazadien-Systeme“). Außerdem arbeiten die Modellsysteme in aprotischem Milieu, und liefern erst durch Hydrolyse die freien Carbonsäuren.

Die Reaktion mit SO₂ offenbart möglicherweise noch eine weitere interessante Gemeinsamkeit zwischen Modell- und Enzymreaktion. Da bekannt ist, daß SO₂ häufig vergiftend auf enzymatische Umsetzungen wirkt, wurden auch die Umsetzungen der aktiven Komplexe mit SO₂ untersucht. Sie zeigen, daß SO₂ stärker als CO₂ fixiert wird, und die Komplexverbindungen danach gegenüber CO₂ inaktiv sind. Mischungen von SO₂ und CO₂ reagieren ausschließlich unter SO₂-Insertion. SO₂ „vergiftet“ also irreversibel das Modellsystem.

Komplexverbindungen des Typs I – III weisen im übrigen dem Metall eine stärker selektierende Funktion zu, als in einigen Enzymen besteht. So ist die relative Carboxylase-Aktivität in *Rhodospirillum rubrum* in Abhängigkeit vom Metall durch die Reihe Mg: 3.5; Mn: 1.43; Fe: 0.6; Co = Ni: 0 gekennzeichnet, während in Ribulose-Carboxylase der Sjabohne sowohl Ni als auch Co ebenfalls aktivierend wirken können^[2a].

Die Arbeit wurde durch das Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr (Direktor: Prof. Dr. G. Wilke) im Rahmen eines Kooperationsvertrages (Arbeitsgruppe CO₂-Chemie) gefördert. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik: Viele der untersuchten Komplexverbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deshalb wurden alle Reaktionen unter reinstem Argon als Schutzgas durchgeführt und die verwendeten Lösungsmittel (THF, Diethylether, Benzen) vor der Verwendung mit Natrium/Benzopropenon von Wasser und Sauerstoff befreit. DMF wurde vor der Verwendung mit Molekularsieb (4 Å) und durch anschließende Destillation gereinigt. Die Liganden wurden nach Lit.^[11] und mo-

difizierten Vorschriften hergestellt. — GC: CROMATRON MGC 4000 (Cromatron Berlin); Säule: COATING CP-SIL 5CB DF = 0.25. — IR: Spektrometer Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena); KBr-Scheiben mit Nujol-Verreibung bzw. KBr-Küvetten (Schichtdicke 0.1 mm). — ¹H-, ¹³C-NMR: AC 200 F (Fa. Bruker). — Elementaranalysen: Metallwerte komplexometrisch, C,H,N-Werte durch Verbrennung.

Synthesevorschriften

Ia(Mn): 4.50 g (12.5 mmol) Benzilbis(phenylimin) werden in 100 ml THF mit 2 g Na 12 h geschüttelt und nachfolgend durch Kieselgur filtriert. Zu dieser Lösung werden 1.57 g (12.5 mmol) Mangan(II)-chlorid und weitere 4.50 g (12.5 mmol) Benzilbis(phenylimin) gegeben; anschließend wird die Lösung 24 h geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgur filtriert und das THF i. Vak. bis zur Trockene entfernt. Der Rückstand wird in Benzen aufgenommen und erneut durch Kieselgur filtriert. Nach dem Abdestillieren des Benzens i. Vak. wird der Rückstand mit Ether aufgenommen. Die ausfallenden Kristalle werden i. Vak. getrocknet; Ausb. 4.74 g (49%). — Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 2.91 \text{ B.M.}$

C52H40MnN4 (774.9) Ber. Mn 7.09 N 7.23
Gef. Mn 7.16 N 7.31

Ia(Mg): Synthesevorschrift: Siehe **Ia(Mn)**; aus 9.00 g (25.0 mmol) Benzilbis(phenylimin) und 1.19 g (12.5 mmol) MgCl₂; Ausb. 5.02 g (54%). — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): $\delta = 155.13, 155.0 (\text{C}=\text{N}); 142.9, 142.8 (\text{C}=\text{N}); 138.8, 136.2, 135.7, 135.6, 133.1, 132.3, 132.4, 130.6, 127.3, 127.18, 124.1, 124.03 (\text{Phenyl-C}).$

C52H40MgN4 (744.3) Ber. Mg 3.27 N 7.53
Gef. Mg 3.22 N 7.61

IIa(Mn): 11.5 g (31.9 mmol) Benzilbis(phenylimin) werden in 200 ml THF mit 5 g Na 12 h geschüttelt und nachfolgend durch Kieselgur filtriert. Zur filtrierten Lösung werden 4.02 g (31.9 mmol) Mangan(II)-chlorid gegeben. Anschließend wird die Lösung weitere 24 h geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgur filtriert und das THF i. Vak. bis zur Trockene entfernt. Extrahieren des Rückstandes mit Benzen bei Raumtemperatur, erneutes Filtrieren durch Kieselgur und Abdestillation des Benzens i. Vak. liefern einen rotbraunen Rückstand, der in 100 ml Ether aufgenommen wird. Nach kurzer Zeit fallen rotbraune Kristalle aus. Nach der Filtration wird mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Einkristalle erhält man durch langsames Auskristallisieren des Komplexes aus einer gesättigten THF-Lösung. Die erhaltenen braunen Kristalle sind sehr luftempfindlich; Ausb. 10.3 g (58%). — Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \text{ B.M.}$ — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}, 3016 (= \text{C}=\text{H}), 1598 (\text{C}=\text{C})$. — ¹H-NMR ([D₇]DMF) (paramagnetisches Substanz): $\delta = 1.75$ (br., 3-, 4-H von THF), 3.60 (br., 2-, 5-H von THF), 6.5–7.3 (br., Phenyl-H).

C34H36MnN2O2 (559.0) Ber. Mn 9.83 N 5.01
Gef. Mn 9.75 N 4.96

Röntgenstrukturanalyse von IIa(Mn): Kristalldaten und Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 2, die Atomparameter in Tab. 3, ausgewählte Bindungsabstände in Abb. 2 zusammengestellt. Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX-86 und SHELX-76^[12] durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem HUBER-Diffraktometer.

IIa(Mg): Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 10.0 g (27.8 mmol) Benzilbis(phenylimin) und 2.60 g (27.8 mmol) MgCl₂; Ausb. 9.50 g (65%). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): $\delta = 1.74$ (3-, 4-H von THF), 3.55 (2-, 5-H von THF), 6.3–7.1 (m, Phenyl-H). — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): $\delta = 147.5, 145.9 (\text{C}=\text{N}); 139.1, 138.0 (\text{C}=\text{N}); 131.0, 130.1,$

Tab. 2. Kristalldaten von **IIa(Mn)**^[a]

Formel: $C_{60}H_{56}Mn_2N_4O_2$; Molmasse 974.9; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$; $a = 13.804(3)$, $b = 13.600(3)$, $c = 34.176(10)$ Å; $\beta = 110.55(3)^\circ$; $V = 6007.7$ Å 3 ; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.08$ g/cm $^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 4.78$ cm $^{-1}$; Kristallgröße 0.2 × 0.2 × 0.35 mm; $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$; Scan-Art: $\omega/2\Theta$; hkl -Bereich: +15, +15, ±37; Reflexe: gemessen: 10346, beobachtet: 9887 ($I > 2\sigma$); Verfeinerung: Mn, C, O anisotrop; H isotrop, Zahl der Parameter: 704; $R = 0.071$; $R_w = 0.074$; max. Restelektronendichte: 0.6 e/Å 3

[a] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56082, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

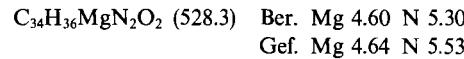
Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U(\text{eq})$ (pm $^2 \times 10^{-1}$) für **IIa(Mn)**; $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn(1)	2452(1)	7968(1)	1575(1)	54(1)
Mn(2)	1063(1)	6315(1)	1549(1)	54(1)
N(1)	1746(4)	9275(4)	1596(2)	58(2)
N(2)	1467(4)	7523(4)	1945(1)	50(2)
C(1)	2262(5)	10157(5)	1665(2)	53(3)
C(2)	2866(6)	10411(6)	1430(2)	68(3)
C(3)	3460(6)	11248(7)	1518(3)	81(4)
C(4)	3494(7)	11876(7)	1840(3)	90(4)
C(5)	2890(7)	11613(7)	2066(3)	96(5)
C(6)	2300(6)	10801(5)	1985(2)	70(3)
C(7)	814(5)	9129(5)	1668(2)	48(3)
C(8)	68(5)	9 941(5)	1565(2)	61(3)
C(9)	-153(6)	10465(6)	1186(3)	74(4)
C(10)	-850(7)	11224(7)	1091(3)	97(4)
C(11)	-1313(7)	11539(7)	1365(3)	93(5)
C(12)	-1087(7)	11057(6)	1741(3)	89(4)
C(13)	-401(6)	10283(6)	1834(3)	72(3)
C(14)	635(5)	8248(5)	1813(2)	53(3)
C(15)	-364(5)	7855(5)	1817(2)	52(3)
C(16)	-1320(6)	8138(6)	1531(2)	73(3)
C(17)	-2221(6)	7686(8)	1543(3)	93(4)
C(18)	-2204(7)	6999(8)	1823(3)	91(5)
C(19)	-1277(7)	6715(6)	2112(3)	82(4)
C(20)	-372(6)	7130(5)	2103(2)	64(3)
C(21)	2139(5)	7562(5)	2370(2)	55(3)
C(22)	2136(6)	8324(6)	2628(2)	69(3)
C(23)	2851(8)	8359(8)	3041(3)	98(5)
C(24)	3554(7)	7618(9)	3185(3)	100(5)
C(25)	3554(7)	6840(8)	2930(3)	90(4)
C(26)	2858(5)	6820(6)	2530(2)	66(3)
N(3)	-11(4)	6203(4)	965(2)	53(2)
N(4)	2048(4)	6756(4)	1187(2)	50(2)
C(27)	-800(5)	5515(5)	841(2)	54(3)
C(28)	-1334(6)	5272(6)	1095(2)	76(4)
C(29)	-2056(7)	4545(7)	1008(3)	100(5)
C(30)	-2289(7)	3998(7)	636(3)	94(4)
C(31)	-1773(7)	4237(6)	383(3)	84(4)
C(32)	-1055(6)	4974(5)	460(2)	67(3)
C(33)	259(5)	6786(4)	695(2)	50(3)
C(34)	-559(5)	7114(5)	295(2)	58(3)
C(35)	-1471(6)	7472(6)	317(2)	71(3)
C(36)	-2206(7)	7834(7)	-41(3)	105(5)
C(37)	-2061(9)	7845(7)	-408(3)	110(5)
C(38)	-1169(9)	7457(7)	-445(2)	95(5)
C(39)	-414(7)	7079(6)	-87(2)	78(4)
C(40)	1265(5)	7116(5)	794(2)	49(3)
C(41)	1618(5)	7920(5)	602(2)	53(3)
C(42)	2612(6)	7905(6)	575(2)	78(4)
C(43)	2976(8)	8652(7)	400(3)	99(5)
C(44)	2 388(8)	9450(7)	247(3)	98(5)
C(45)	1421(7)	9520(6)	274(2)	76(4)
C(46)	1058 (6)	8751(5)	451(2)	64(3)

Tab. 3 (Fortsetzung)

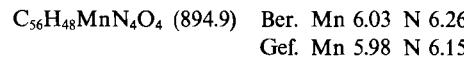
	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(47)	2638 (5)	5942(5)	1156(2)	50(3)
C(48)	3497 (6)	5671(6)	1518(2)	70(3)
C(49)	4072(7)	4860(7)	1490(3)	99(5)
C(50)	3839(8)	4275(6)	1137(3)	99(5)
C(51)	3002(8)	4558(6)	795(3)	83(4)
C(52)	2424(6)	5346(5)	810(2)	63(3)
O(1)	4056(3)	8203(4)	1890(2)	75(2)
O(2)	1352(4)	4895(4)	1809(2)	78(2)
C(53)	4441(6)	8723(7)	2294(2)	86(4)
C(54)	5412(8)	9176(9)	2304(3)	116(5)
C(55)	5634(8)	8829(8)	1954(4)	130(7)
C(56)	4837(7)	8196(9)	1706(3)	125(6)
C(57)	1405(8)	4062(6)	1550(3)	97(5)
C(58)	706(10)	3362(9)	1605(4)	136(7)
C(59)	582(13)	3576(11)	1994(5)	190(11)
C(60)	1012(10)	4517(9)	2124(3)	127(6)
O(4)	4609(7)	2207(8)	4236(3)	169(6)
C(61)	4793(13)	1210(11)	4143(5)	168(10)
C(62)	4870(15)	738(12)	4535(6)	208(12)
C(63)	4306(19)	1355(16)	4743(7)	254(16)
C(64)	4141(14)	2189(13)	4546(5)	181(11)
O(3)	5096(15)	1276(20)	665(9)	368(17)
C(65)	5949(24)	1193(31)	526(9)	322(21)
C(66)	6377(16)	184(23)	646(10)	227(17)
C(67)	6021(19)	-68(17)	952(9)	228(15)
C(68)	5364(20)	607(23)	1006(6)	200(13)

129.1, 128.8, 128.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.0, 125.4, 120.6, 118.1, 116.4, 115.8 (Phenyl-C).



IIIa¹(Mn)–IIIa³(Mn) werden in THF hergestellt. Dazu werden 5.00 g (8.94 mmol) **IIa(Mn)** mit 1.39 g (8.94 mmol) 2,2'-Dipyridyl bzw. 1.41 g (17.9 mmol) Pyridin bzw. 0.79 g (9.84 mmol) tmeda in 100 ml THF gelöst. Die Mischungen werden 12 h geschüttelt und gegebenenfalls durch Kieselgur filtriert.

Ib(Mn): Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mn)**; aus 1.57 g (12.5 mmol) $MnCl_2$ und 10.5 g (25.0 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzilbis(phenylimin); Ausb. 4.70 g (42%).

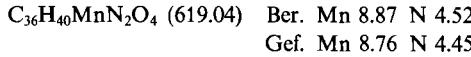


Ib(Mg): Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mg)**.

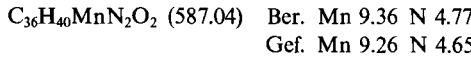
Ic(Mn): Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mn)**.

Ic(Mg): Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mg)**.

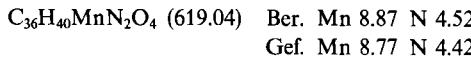
IIb(Mn): Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 0.30 g (2.38 mmol) $MnCl_2$ und 1.04 g (2.38 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzilbis(phenylimin); Ausb. 0.81 g (55%).



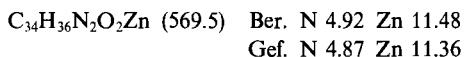
IIc(Mn): Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 1.57 g (12.5 mmol) $MnCl_2$ und 4.53 g (12.5 mmol) Benzilbis(4-methylphenylimin); Ausb. 2.87 (38%).



IId(Mn): Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 0.30 g (2.38 mmol) $MnCl_2$ und 1.04 g (2.38 mmol) Benzilbis(4-methoxyphenylimin); Ausb. 0.91 g (62%).



IIa(Zn): 8.00 g (22.3 mmol) Benzilbis(phenylimin) werden in 200 ml THF mit 4 g Na 12 h geschüttelt und nachfolgend durch Kieselgur filtriert. Zur filtrierten Lösung werden 3.03 g (22.3 mmol) Zink(II)-chlorid gegeben. Anschließend wird die Lösung weitere 24 h geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgur filtriert und das THF i. Vak. bis zur Trockene entfernt. Der orange Rückstand wird in 100 ml Ether aufgenommen. Nach kurzer Zeit fällt eine gelbe, feinkristalline Substanz aus. Nach der Filtration wird mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 6.47 g (51%). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 1.74 (3-, 4-H von THF), 3.55 (2-, 5-H von THF), 6.4–7.1 (m, Phenyl-H). — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 147.4, 145.7 (C—N); 139.2, 138.1 (C=N); 131.0, 130.1, 129.1, 128.6, 128.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.6, 125.4, 120.6, 118.3, 116.4, 115.8 (Phenyl-C).

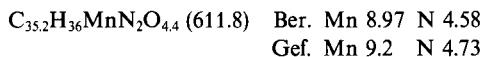


Messung der Geschwindigkeit der CO₂-Fixierung: Die Messung der Geschwindigkeit der CO₂-Fixierung an den in Abb. 1 dargestellten 1,4-Diazadien-Komplexen erfolgte in Toluol. Die Konzentration der Komplexlösung betrug jeweils 0.002 M. Es erfolgte eine zeitabhängige Messung der Kohlendioxid-Abnahme in einer geschlossenen Apparatur mit automatischem Druckausgleich. Die Anlage wurde mit 22.5°C konstant temperiert.

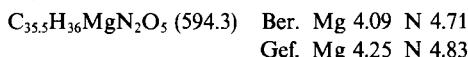
Messung der Geschwindigkeit der Carboxylierung von Aceton: Die Messung erfolgte bei 20°C in DMF durch head-space-GC mit quantitativer Bestimmung des Aceton-Gehaltes im Gasraum (Hexan als Standard).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der CO₂-Addukte: Der entsprechende Komplex wird in THF gelöst und die Lösung bei 0°C mit CO₂ gesättigt. Nach 30min. Reaktion bei Raumtemperatur wird das THF abdestilliert. Man erhält das CO₂-Produkt als hellgelbes Pulver.

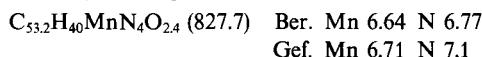
Reaktion von IIa(Mn) mit CO₂ zu [(Bda)Mn(THF)₂(CO₂)_{1,2}]: [Bda: Benzilbis(phenylimin)]: Ausb. 86% (bez. auf IIa). — Magnetisches Moment: μ_{eff} = 5.9 B.M. — IR (Nujol): ν = 1616 cm⁻¹ (s, C=O), 1630 (sh, s, C=O), 1660 (sh, m, C=O).



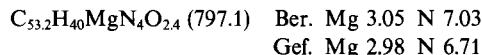
Reaktion von IIa(Mg) mit CO₂ zu [(Bda)Mg(THF)₂(CO₂)_{1,2}]: Ausb. 82% (bez. auf IIa). — IR (THF): ν = 1597 cm⁻¹ (s, C=C), 1632 (br. s, C=O), 1655 (s, C=O). — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 164.7 (COO).



Reaktion von Ia(Mn) mit CO₂ zu [(Bda)₂Mn(CO₂)_{1,5}]: Ausb. 89% (bez. auf Ia). — Magnetisches Moment: μ_{eff} = 5.81 B.M.



Reaktion von Ia(Mg) mit CO₂ zu [(Bda)₂Mg(CO₂)_{1,2}]: Ausb. 84% (bez. auf IIa); — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 164.0 (COO).



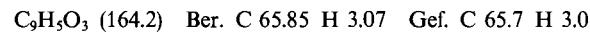
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion der CO₂-Addukte mit organischen Substraten: Der verwendete Komplex (5.0 mmol) wird in DMF (25 ml) gelöst. Bei -10°C wird in diese Lösung CO₂ bis zum Farbumschlag eingeleitet. Danach wird die Reaktionsmischung noch 30 min bei Raumtemperatur stehengelassen. In diese Lösung werden anschließend unter CO₂ 5.0 mmol Acetophenon bzw. 2.5 mmol Aceton gegeben. Nach 12 h wird i. Vak. vom Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wird mit Ether gewaschen.

Man erhält eine blaßgelbe Substanz. Die Reaktion kann in gleicher Weise auch durch Verwendung der isolierten N-Carboxylate erfolgen.

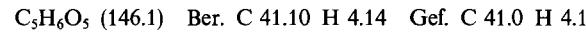
Reaktion von IIa(Mg)/CO₂ mit Acetophenon: Ausb. 66% (bez. auf Acetophenon). — IR (THF): ν = 1597 cm⁻¹ (s, C=C), 1672 (sh, s, C=O), 1682 (br. s, C=O), 1696 (sh, s, C=O). — ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = 3.55 (2H, CH₂); 8.05, 7.5 (5H, Phenyl-H); 6.6, 7.0 (Phenyl-Ligand-H). — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 169.8 (COO), 165.99 (C=O), 33.6 (CH₂), 118–151 (Ligand-C).

Reaktion von IIa(Mg)/CO₂ mit Aceton: Ausb. 52% (bez. auf Aceton). — ¹³C-NMR ([D₇]DMF): δ = 187.4 (C=O), 165.1 (COO), 118–150 (Ligand-C), 32.09 (CH₂), 30.4 (CH₃).

Benzoylessigsäure: Das Produkt der Umsetzung von Acetophenon mit dem verwendeten Komplex (Tab. 1) und CO₂ wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels DMF bei 0°C mit 2proz. HCl hydrolysiert. Die Mischung wird mit 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden 4mal mit je 50 ml 10proz. Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die wäßrige Na₂CO₃-Lösung wird — nach Extraktion von Resten organischer Verunreinigungen mit 20 ml CH₂Cl₂ — vorsichtig bis zur sauren Reaktion mit HCl versetzt. Anschließend wird die entstandene Benzoylessigsäure 5mal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Na₂SO₄ wird i. Vak. zur Trockene eingengt, der entstandene Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und aus Benzene/Petrolether (5:1) umkristallisiert. Ausb. an isolierter Benzoylessigsäure je nach verwendetem Komplex 45–68%. — Schmp. 103°C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.07 (CH₂). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 193.8 (COO), 169.2 (C=O), 46.0 (CH₂).



Acetondicarbonsäure: Alle Operationen erfolgen in Analogie zur Herstellung von Benzoylessigsäure, ausgehend von 5.0 mmol der Komplexverbindung (Tab. 1) in 25 ml DMF und 2.5 mmol Aceton. Ausb. an isolierter Acetondicarbonsäure je nach verwendetem Komplex 42–58%. — Schmp. 138°C (Zers.). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 167.3 (COO), 200.6 (C=O).



[1] [1a] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681–698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661. — [1b] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135–174. — [1c] H. M. Aresta, G. Forti (Hrsg.), *Carbon Dioxide as a Source of Carbon*, Reidel, Dordrecht, **1987**. — [1d] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764. — [1e] D. Walther, G. Bräunlich, U. Ritter, R. Fischer, B. Schoenecker in *Advances in Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Wiesbaden, **1991**, S. 77–93.

[2] [2a] J. T. Chisteller, *Biochem. J.* **1981**, *193*, 839–844. — [2b] A. Weissbach, B. C. Horecker, J. Hurwitz, *J. Biol. Chem.* **1956**, *218*, 795–810. — [2c] T. J. Andrews, G. H. Lorimer, N. E. Tolbert, *Biochemistry* **1973**, *12*, 11–17.

[3] [3a] G. H. Lorimer, *Biochemistry* **1981**, *20*, 1236–1240. — [3b] G. H. Lorimer, R. M. Badger, T. J. Andrews, *Biochemistry* **1976**, *15*, 529–535. — [3c] G. H. Lorimer, H. M. Mizorko, *Biochemistry* **1980**, *19*, 5321–5328.

[4] R. Bränden, T. Nilsson, S. Styring, *Biochemistry* **1984**, *23*, 4378.

[5] [5a] N. Matsamura, N. Asai, S. Yoneda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1487–1488. — [5b] N. Matsamura, Y. Sakaguchi, T. Ohba, H. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *326*, 3949–3950. — [5c] N. Matsamura, T. Ohba, S. Yoneda, *Chem. Lett.* **1983**, 317–318.

[6] [6a] D. Walther, V. Herzog, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 373–374. — [6b] D. Walther, V. Herzog, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 146.

[7] [7a] D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 17–30. — [7b] H. tom Dieck, M. Svoboda, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, *36B*, 814–822. — [7c] H. tom Dieck, M. Svoboda, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, *36B*,

- 823–832. — [7d] D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *405*, 8–18.
[8] D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *48*, 149–160.
[9] A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201–5209.

- [10] H. Bruder, Dissertation, Universität Frankfurt (Main), **1977**; H. tom Dieck, Privatmitteilung.
[11] H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2099–2102.
[12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, Cambridge, **1976**; *SHELX-86*, Göttingen, **1986**.

[7/92]