

- [4] L. Wambach, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1483–1486; B. Dung, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*, 429–442; J. Breitenbach, K. Rissanen, U. U. Wolf, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2323–2327; C. Seel, F. Vögtle, in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 31.
- [5] C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749.
- [6] S. Meier, Diplomarbeit, Universität Bonn, 20. Januar 1992; dort ist auch eine alternative Darstellung des Diamins **2** beschrieben.
- [7] a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311; b) siehe auch C. A. Hunter, D. H. Purvis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 779; in [7a] wurde Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt und bei Raumtemperatur cyclisiert; anstelle des Triethylamins als Hilfsbase verwendeten wir ein zweites Äquivalent des Diamins **2**.
- [8] K. Rissanen, Jyväskylä, Finnland, persönliche Mitteilung.
- [9] P. Stutte, W. Kiggen, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2065–2074; C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 433–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 442–445.

Ein phenoxyverbrückter homodinuclearer Zn-Komplex mit ungewöhnlicher Koordinationssphäre – Modellverbindung für das aktive Zentrum der Phospholipase C^{**}

Von Stefan Uhlenbrock und Bernt Krebs*

Die besondere stereochemische und koordinative Flexibilität von Zink prägt die vielfältige Komplexchemie dieses Elements. Die d¹⁰-Elektronenkonfiguration schließt bei Zn-Komplexen ligandenfeldstabilisierende Effekte aus und führt oftmals zu stark verzerrten Koordinationspolyedern. Dieser „entatische Zustand“^[1, 2] wird auch in vielen Zinkenzymen beobachtet, in denen das Metallzentrum stets als starke Lewis-Säure wirkt und an Solvolysen- und Substitutionsreaktionen beteiligt ist. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Fähigkeit des Metallzentrums, saure Katalysen auch bei solchen pH-Werten zu ermöglichen, bei denen eine Protonierung ohne Beteiligung von Zn²⁺-Ionen nicht stattfinden kann^[3, 4].

Neben den zahlreichen Zinkenzymen mit einer Metallbindungsstelle wie der Carboanhydrase und der Carboxypeptidase A sind besonders solche Enzyme von aktuellem Interesse, die mehrere Zink-Ionen im aktiven Zentrum enthalten. Zu diesen zählt das wichtige Enzym Phospholipase C (PLC), das Phospholipide hydrolytisch spaltet^[5]. Durch eine Röntgenstrukturanalyse an der PLC aus *Bacillus cereus* konnten drei Zinkatome im aktiven Zentrum nachgewiesen werden^[6], von denen zwei über eine OH⁻-Gruppe oder ein H₂O-Molekül sowie über die Carboxylatfunktion einer Asparaginateinheit miteinander verbunden sind (Abb. 1). Der Zn-Zn-Abstand beträgt 3.3 Å. Das dritte, von diesem dinuclearen Zentrum etwas entfernt liegende Zinkatom ist, ebenso wie die anderen beiden Zinkatome, verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert.

Über zweikernige Zinkkomplexe, die als Modelle für Zinkenzymen fungieren können, ist sehr wenig bekannt^[7]. Wir berichten hier erstmals über einen phenoxyverbrückten homodinuclearen Zinkkomplex mit einer rein biomimetischen N,O-Ligandensphäre, in dem die beiden Metallzentren unsymmetrisch koordiniert sind. Dieser Komplex bildet die dinucleare Einheit im aktiven Zentrum der PLC nach. Als Ligand wurde 2,6-Bis[bis(2-benzimidazolylmethyl)amino-methyl]-4-methylphenol (Hbbap) verwendet, das sich für die

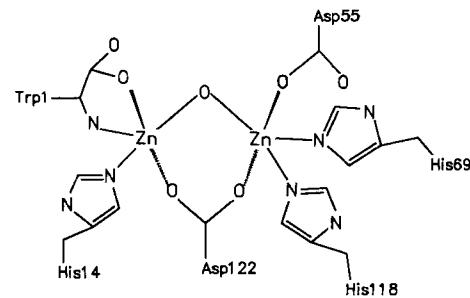
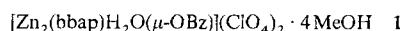


Abb. 1. Bau der dinuclearen Einheit im aktiven Zentrum der PLC [6].

Stabilisierung zweikerniger Metallkomplexe als geeignet erwiesen hat^[8]. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Zn(ClO₄)₂ · 6H₂O mit je einem Äquivalent Hbbap und Natriumbenzoat (NaOBz) in einer Ethanol/Methanol-Mischung führte zu farblosen Kristallen von **1**.



Das Kation von **1** ist in Abbildung 2 dargestellt^[9]. Die beiden Zink-Ionen sind durch die Phenoxyeinheit des Liganden bbap⁻ sowie die Carboxylatfunktion des Benzoats ver-

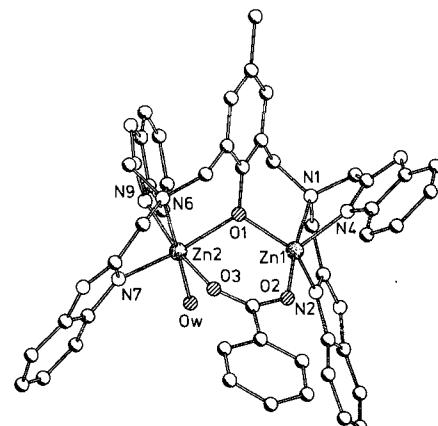


Abb. 2. Struktur des Kations [Zn₂(bbap)H₂O(μ-OBz)]²⁺ im Kristall von **1**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Zn1-Zn2 3.443(3), Zn1-O1 1.947(6), Zn1-O2 2.010(6), Zn1-N1 2.480(7), Zn1-N2 2.009(7), Zn1-N4 2.012(7), Zn2-O1 2.099(5), Zn2-O3 2.095(6), Zn2-O_w 2.068(6), Zn2-N6 2.276(7), Zn2-N7 2.141(7), Zn2-N9 2.090(7); Zn1-O1-Zn2 116.6(2).

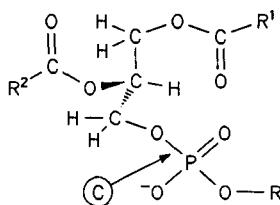
brückt. Im Gegensatz zu einer Reihe von Komplexen mit Hbbap- und ähnlichen siebenzähligen Chelatliganden, die zweikernige Komplexe mit jeweils fünfach koordinierten Zinkatomen bilden^[10], ist in **1** die Koordinationszahl der beiden Metallzentren unterschiedlich. Während Zn1 fünfach koordiniert ist (trigonale Bipyramide), ist Zn2 durch vier Donoratome des bbap⁻-Liganden, ein O-Atom der Benzoatobrücke und ein gebundenes H₂O-Molekül oktaedrisch umgeben. Ein koordiniertes Wassermolekül, das polarisiert wird und so das Substrat nucleophil angreifen kann, ist für den katalytischen Vorgang von großer Bedeutung und wird in einer Reihe von Zinkenzymen als Übergangszustand angenommen^[11]. Die Analogie zwischen dem Enzym PLC und dem Modellkomplex **1** zeigt sich auch im Zn-Zn-Abstand, der mit 3.443(3) Å vergleichbar mit dem für das Enzym ermittelten Wert ist. Komplex **1** kann aufgrund der ungewöhnlichen Koordinationsgeometrie als strukturelles

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. S. Uhlenbrock
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Modell für den Übergangszustand während des katalytischen Prozesses der PLC angesehen werden.

Die unsymmetrische Koordination (koordiniertes polarisiertes H₂O an Zn2, Koordinationslücke an Zn1) bietet – unabhängig von der zu erwartenden einseitig-terminalen oder beide Zn verbrückenden Bindung des Phospholipidsubstrats (Schema 1) – günstige Voraussetzungen für eine katalytische Säure-Base-Reaktion nach einem konzertierten Zink-Hydroxid- und/oder Zink-Phosphoryl-Mechanismus^[3].



Schema 1. Phospholipidsubstrat. Die mit dem Pfeil markierte P-O-Bindung des Substrats wird durch das Enzym PLC gespalten. Sie wird in der Biochemie als Bindung C bezeichnet (symbolisiert durch ©).

Das IR-Spektrum von **1** zeigt neben den Schwingungen des bbap⁻-Liganden und des Perchlorat-Ions auch die Schwingungen der Carboxylatgruppe der Benzoateinheit. Für deren symmetrische und antisymmetrische Strettschwingung ergeben sich Werte von 1440 bzw. 1590 cm⁻¹. Die Differenz von 150 cm⁻¹ bestätigt die zweizähnige verbrückende Koordination der Carboxylatgruppe.

Ziel der weiteren Arbeiten ist die Entwicklung funktioneller Modelle zur Phospholipidspaltung auf Basis von Komplex **1**. Wie erste Versuche zur katalytischen Phosphorsäureesterspaltung mit unterschiedlichen Substraten zeigen, sind die Aussichten hierfür gut. Die systematische Verbesserung der Spezifität von **1** durch gezielte Ligandenvariation ist möglich und stellt einen ersten Zugang zur Modellierung eines katalytisch funktionsfähigen biomimetischen Zweimetallzentrums dar, in ähnlicher Weise, wie es kürzlich^[7a, 11] in ersten erfolgreichen Ansätzen für einkernige Metallzentren in der Carboanhydrase beschrieben wurde.

Arbeitsvorschrift

0.54 g Zn(ClO₄)₂ · 6H₂O (1.4 mmol) werden in 10 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung von 0.5 g (0.7 mmol) Hbbap in 15 mL Ethanol gegeben. Nach Zugabe von 0.1 g (0.7 mmol) Natriumbenzoat in 10 mL Methanol bilden sich farblose Kristalle von **1**.

Eingegangen am 1. August 1992 [Z 5496]

CAS-Registry-Nummern:
1, 144565-39-9; PLC, 9001-86-9.

- [1] B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, *59*, 498.
Wird ein Metallzentrum eines Metalloproteins in eine ungewöhnlich verzerrte Koordination durch seine relativ starre Umgebung gezwungen, so bezeichnet man dies als entatischen Zustand. Diese Verzerrung kann zu einer außergewöhnlichen Reaktivität des Enzyms führen.
- [2] C. Kirchner, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3569.
- [3] A. Galdeos, B. L. Vallee in *Zinc and its Role in Biology and Nutrition* (Hrsg.: H. Sigel), Dekker, New York, **1983**, S. 1ff.
- [4] a) N. E. Dixon, A. M. Sargeson in *Zinc Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1983**, S. 253; b) J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon, Oxford, **1991**.
- [5] C. Little, *Biochem. J.* **1977**, *167*, 399.
- [6] E. Hough, L. K. Hansen, B. Birknes, K. Jynge, S. Hansen, A. Hordvik, C. Little, E. Dodson, Z. Derewenda, *Nature* **1989**, *338*, 357.
- [7] a) R. Alsfasser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 898; b) P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wieghardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1451; c) P. L. Orioli, M. Di Vaira, L. Sacconi, *ibid.* **1966**, *5*, 400; d) E. Dubler, G. Hänggi, H. Schmalle, *ibid.*

1990, *29*, 2518; e) L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang, A. Zalkin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 363; f) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *ibid.* **1986**, *42*, 919; g) C. Lorenzini, C. Pelizzi, G. Pelizzi, G. Predieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2155; h) C.-T. Chen, W.-K. Chang, S.-C. Sheu, G.-H. Lee, T.-I. Ho, Y.-C. Lin, Y. Wang, *ibid.* **1991**, 1569; i) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *ibid.* **1986**, 1283; j) M. K. Ehrlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1494.

[8] a) M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 36; b) N. A. Bailey, D. E. Fenton, R. Moody, P. J. Scrimshire, E. Beloritzky, P. H. Fries, J.-M. Latour, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2817; c) H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *99*, L53; d) H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 749.

[9] Kristallstrukturdaten von **1**: monoklin, *P*₂/*c*, *a* = 12.409(5), *b* = 15.399(8), *c* = 31.622(12) Å, β = 95.91(3) $^\circ$, *Z* = 4, *V* = 6010.4 Å³, Meßtemperatur 160 K, Mo_K-Strahlung (λ = 0.71073 Å, 9994 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 6036 mit $I > 1.96\sigma(I)$, *R* = 0.0826, *R*_w = 0.0745, Strukturlösung mit Direkten Methoden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 620, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

[10] S. Uhlenbrock, B. Krebs, unveröffentlicht.

[11] a) R. Alsfasser, S. Trofimienko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4098; b) A. Looney, G. Parkin, R. Alsfasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 92.

Mößbauer-Spektroskopie und Elektronenstrukturberechnungen an Nitridoferaten(III): Li₃[FeN₂] und Ba₃[FeN₃]^{**}

Von Nils Jansen, Hartmut Spiering, Philipp Gütlich*, Dagmar Stahl, Rüdiger Kniep, Volker Eyert, Jürgen Kübler und Peter C. Schmidt*

Professor Horst Elias zum 60. Geburtstag gewidmet

In Nitridoferaten ist eine Vielzahl von bei anderen Eisenverbindungen unbekannten Strukturelementen verwirktlicht, die meist durch niedrige Koordinationszahlen der Eisenatome gekennzeichnet sind. Wir haben nun die Nitridoferate(III) Li₃[FeN₂] und Ba₃[FeN₃] mit ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie untersucht, um genauere Einblicke in die Natur der Fe^{III}-N-Bindungen zu erhalten. Die quantitative Analyse der Isomerieverchiebungen und Quadrupolaufspaltungen in den Mößbauer-Spektren wurde mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen durchgeführt.

Nitridoferate sind erst seit neuerer Zeit bekannt. In ihren Kristallen liegen komplexe Anionen vor, die formale Isosterie zu Hauptgruppenelementensystemen aufweisen^[11]. Die Kristallstruktur von Li₃[FeN₂]^[2] ist als Fluorit-Überstruktur zu beschreiben mit den Stickstoffatomen in einer nur wenig verzerrten, kubisch dichten Packung und den Fe^{III}-Ionen in entlang [001] benachbarten Tetraederlücken, so daß ¹[FeN₃²⁻]_{4/2}-Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern ent-

* Prof. Dr. P. Gütlich, Dipl.-Chem. N. Jansen, Dr. H. Spiering
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Staudingerweg 9, W-6500 Mainz

Prof. Dr. P. C. Schmidt, Dr. V. Eyert^{†+1}
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, W-6100 Darmstadt

Dipl.-Ing. D. Stahl, Prof. Dr. R. Kniep
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Prof. Dr. J. Kübler
Institut für Festkörperphysik der Technischen Hochschule Darmstadt

[†] derzeitige Adresse:
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart

^{**} Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.