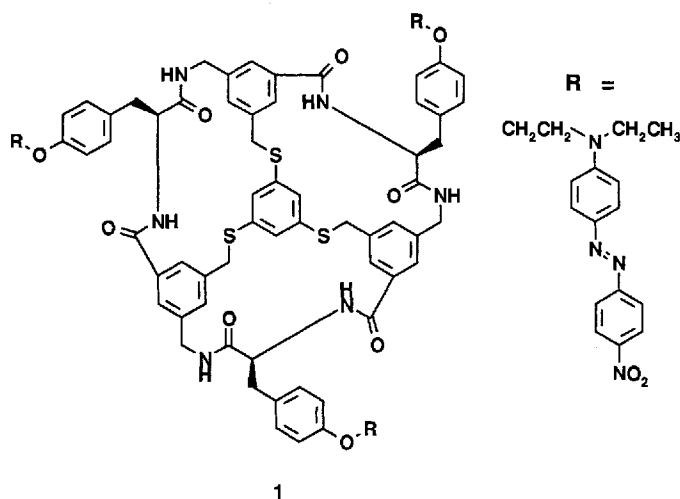


kann die Aminosäuren D, E, I, K, L, Q oder S sein). Um Partikel zu erkennen, an die der anti-c-MYC-Antikörper bindet, nutzten die Autoren die Farbreaktion eines zweiten, an alkalische Phosphatase gekuppelten Antikörpers. Sämtliche Peptidsequenzen, die über die Decodierung identifizierter Partikel ermittelt wurden, wiesen große Homologie zum MYC-Epitop auf. Sequenzabweichungen traten maximal in zwei Positionen auf. Als Kontrolle wurde die Affinität von fünf Peptiden in Lösung bestimmt. Alle gemessenen IC_{50} -Werte lagen im unteren mikromolaren Bereich.

Das zweite Beispiel^[7] zielte auf die Identifizierung eines peptidischen Liganden, der selektiv an den mit einem roten Azofarbstoff markierten synthetischen Rezeptor 1 (Schema 3) bindet.



Schema 3. Der mit einem Azofarbstoff R markierte synthetische Rezeptor 1.

Die von Still et al. für das Screening verwendete codierte Tripeptidbibliothek umfaßte L- und D-Aminosäuren und wies unterschiedlich acylierte N-Termini auf. Auch hier gelang es, eine ganze Reihe von Sequenzen zu identifizieren, deren beachtliche Affinität zum synthetischen Rezeptor 1 auch nach Synthese und Test in Lösung bestätigt werden konnte.

Mit diesen beiden Beispielen^[6, 7] konnten Still et al. die Tragfähigkeit ihres Konzepts unter Beweis stellen und zeigen, daß die kombinatorische Chemie ein interessantes Werkzeug zur Untersuchung supramolekularer Wechselwirkungen ist. Der Vorteil der Binärcodierung wird aber erst bei der Synthese von Verbindungsbibliotheken kleiner organischer Moleküle^[8] voll zum Tragen kommen.

Man darf gespannt sein, wie sich das Arbeitsgebiet der kombinatorischen Chemie weiterentwickelt.

- [1] Peptidbibliotheken: G. Jung, A. G. Beck-Sickinger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 375; Phagenbibliotheken: J. A. Wells, H. B. Lowman, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1992**, *3*, 355; Peptidmimeticbibliotheken: R. N. Zuckermann, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1993**, *3*, 580; Oligonucleotidbibliotheken: M. Famulok, J. W. Szostak, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 979; molekulare Vielfalt: M. R. Pavia, T. K. Sawyer, W. H. Moss, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 387; W. H. Moos, G. D. Green, M. P. Pavia, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1993**, *28*, 315.
- [2] S. Brenner, R. A. Lerner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 5381.
- [3] A. Furka, F. Sebestyen, M. Asgedom, G. Dibo, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *37*, 487; K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature* **1991**, *354*, 82.
- [4] J. Nielsen, S. Brenner, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9812.
- [5] J. M. Kerr, S. C. Banville, R. N. Zuckermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2529.
- [6] M. H. J. Ohlmeyer, R. N. Swanson, L. W. Dillard, J. C. Reader, G. Asouline, R. Kobayashi, M. Wigler, W. C. Still, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 10922.
- [7] A. Borchardt, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 373.
- [8] C. Chen, L. A. A. Randall, R. B. Miller, A. D. Jones, M. J. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2661.

Neue ionische isoelektronische Analoga von CO₂ und CS₂

Thomas M. Klapötke*

Einige isoelektronische Analoga von CO₂ sind bereits seit längerer Zeit bekannt und gut charakterisiert. Hierzu zählen das neutrale N₂O ($C_{\infty v}$) sowie die Ionen N₃⁻ ($D_{\infty h}$), CN₂²⁻ ($D_{\infty h}$) und NO₂⁺ ($D_{\infty h}$)^[1]. Besonders in den letzten Jahren wurden auf dem Gebiet dieser einfachen X=Y=Z-Teilchen mit 22 Elektronen (16 Valenzelektronen) große Fortschritte gemacht. So wurden alle (vibratorisch) stabilen Vertreter X=Y=Zⁿ (4- ≤ n ≤ 4+) der zweiten Periode mit quantenmechanischen ab-initio-Korrelationsverfahren charakterisiert^[2]. Neben einigen inzwischen experimentell zugänglichen Vertretern, z.B. CBN⁴⁻ und C₃⁴⁻, und deren höheren CS₂-Analoga weisen auch beispielsweise Kat-

ionen wie O₃²⁺ und FNF³⁺ nach diesen Rechnungen lokale Energieminima auf^[2].

Die derzeit bekannten und durch Röntgenbeugung strukturell gut charakterisierten ionischen isoelektronischen Analoga des CO₂ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Vom höheren Homologen des CO₂, dem CS₂, konnten die isoelektronischen Ionen NS₂⁺, PCS⁻ und BP₂³⁻ hergestellt und kristallstrukturanalytisch untersucht werden. Darüber hinaus ist das zum CSe₂ isoelektronische BA₃²⁻ beschrieben worden ($d_{\text{BAS}} = 186.8 \text{ pm}$)^[3].

Die Bindungslängen in den zu CO₂ und CS₂ isoelektronischen Ionen spiegeln in allen Fällen Bindungsordnungen > 1 wider. Auch im erst kürzlich beschriebenen PCS⁻-Ion ist die C-S-Bindung mit 162 pm deutlich kürzer als eine Einfachbindung ($d_{\text{CS}}(\text{Thioether}) \approx 182 \text{ pm}$)^[7]. Allerdings ergab die NBO-

[*] Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 030/314-22168

Tabelle 1. Bindungslängen von CO₂ und CS₂ sowie von deren ionischen isoelektronischen Analoga [a].

X=Y=Z	d _{xy} [pm]	d _{yz} [pm]	Lit.	X=Y=Z	d _{xy} [pm]	d _{yz} [pm]	Lit.
OCO(g)	116.3		[4]	SCS(g)	155		[4]
ONO ⁺	115		[4]	SNS ⁺	146		[5, 6]
NNN ⁻	118		[4]				
NCO ⁻	121	113	[4] [b]	PCS ⁻	155.5	162.0	[7]
NCN ²⁻	123.0		[8]				
NBN ³⁻	135.8		[9, 10]	PBP ³⁻	176.7		[3]
CBN ⁴⁻	144	138	[11, 12]				
CCC ⁴⁻	134.6		[13]				

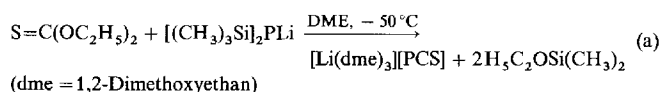
[a] Zu OCS isoelektronische oder isovalenzelektronische Ionen sind ebenfalls bekannt, z.B. SeCN⁻ [1], sollen aber hier nicht besprochen werden. Für die Verbindungen Li₃AlN₂, Li₃GaN₂, Li₃AlP₂ und Li₃AlAs₂ wurden polymere Partialstrukturen nachgewiesen [3]. Für die bekannten, nur formal isosteren Übergangsmetallkomplexe, z.B. das zu SiS₂ isostere [FeN₂]⁴⁻, siehe Lit. [14]. [b] Auch das zum Cyanat-Ion isomere Fulminat-Ion CNO⁻ ist bekannt [1].

Analyse (NBO = natural bond orbitals) basierend auf einer ab-initio-Rechnung (HF/6-31G*; d_{PC} = 157 pm, d_{CS} = 164 pm), daß die Lewis-Struktur P≡C-S⁻ am stärksten zur Struktur dieses Ions beiträgt (NBO-Partialladungen [e]: P -0.03, C -0.63, S -0.34)^[15].

Mit Ausnahme des C₃⁻-Ions sind alle in Tabelle 1 aufgeführten Ionen im Rahmen der Standardabweichungen linear. Interessant ist, daß das C₃⁻-Ion einen C-C-C-Winkel von 169.0(6)° aufweist und der C-C-Abstand mit 134.6(4) pm dabei dem Erwartungswert für die Länge einer C-C-Doppelbindung von 135 pm entspricht^[13]. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Strukturparameter von C₃⁻ mit den entsprechenden Ergebnissen aus ab-initio-Rechnungen zeigt, daß Matrixeffekte (das C₃⁻-Ion ist trigonal-prismatisch von Ca²⁺-Ionen umgeben) zu der ungewöhnlichen Abwinkelung der CCC-Einheit führen.

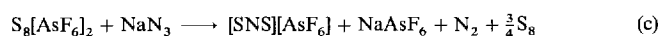
Bei allen zum CO₂ isoelektronischen Ionen besetzt das elektropositivste Atom die y-Position in der X=Y=Z-Spezies. Dies ist mit Rechnungen in Einklang, nach denen dieses Isomer stets das stabilste ist^[16].

Hergestellt werden die meisten der anionischen Analoga von CO₂ und CS₂ durch Hochtemperatur-Feststoffreaktionen in abgeschmolzenen Niob- oder Tantal-Ampullen. So gelang die Synthese der Verbindungen Sr₃(BN₂)₂^[10] und K₃BP₂^[3] bei 1000 °C aus Strontiumnitrid und BN bzw. aus den Elementen oder K und BP. Ca₃Br₂CBN und Sr₃Cl₂CBN wurden bei 950 °C aus dem entsprechenden Metall, dessen Dihalogenuid, Bornitrid und Graphit hergestellt^[11]. Analog bildet sich Ca₃Cl₂C₃ aus Calcium, CaCl₂ und Graphit bei 900 °C^[13]. Die Synthese der ersten Verbindung mit einem PCS⁻-Ion gelang in Lösung durch Umsetzung von Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid mit der äquimolaren Menge an O,O'-Diethylthiocarbonat [Gl. (a)]^[7].

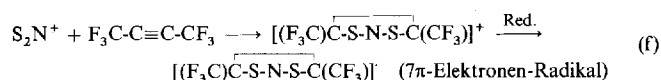
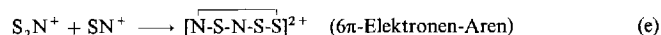


Das SNS⁺-Ion wird klassisch durch Oxidation einer Mischung aus Tetraschwefeltetranitrid, Schwefel und AsF₅ erhal-

ten [Gl. (b)]^[6]. Bei zwei neueren Synthesen wird der Umgang mit dem explosiven S₄N₄ vermieden [Gl. (c) und (d)]^[17].



Von den hier vorgestellten Ionen wurde besonders das S₂N⁺-Ion als Ausgangsverbindung in der präparativen anorganischen Chemie verwendet. Beispielsweise wurden mit S₂N⁺-Salzen neuartige pseudoaromatische Schwefel-Stickstoff-Ringe [Gl. (e)], ungewöhnliche, unter Normalbedingungen stabile Radikale [Gl. (f)] sowie polymerer Schwefelstickstoff, (SN)_x [Gl. (g)], synthetisiert^[6].



Erst in diesem Jahr gelang die Synthese, Isolierung und Charakterisierung des Anions CBN⁴⁻, eines weiteren, zum CO₂ isoelektronischen Moleküls. Daß dieses Anion stabil sein sollte, war bereits vor einigen Jahren auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen vorausgesagt worden. Dieser Befund ermutigt zur Synthese weiterer Analoga des CO₂ und des CS₂. Die derzeit aussichtsreichsten Kandidaten sind NCB⁴⁻ als Isomer zu CBN⁴⁻^[11], die zu NBN³⁻^[10] isoelektronischen Anionen NCC³⁻ und OBC³⁻ sowie OBN²⁻ als Analogon zu NCN²⁻^[8]. Eine besondere Herausforderung ist die Synthese hochoxidierter CO₂-analoger Kationen wie O₃²⁺ und FNF³⁺.

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 337, 509; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 375, 567.
- [2] P. Pyykkö, Y. Zhao, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7753.
- [3] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 65; zit. Lit.
- [4] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.
- [5] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. J. L. Lock, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2975.
- [6] S. Parsons, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 101.
- [7] G. Becker, K. Hübner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 405.
- [8] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1407.
- [9] H. Yamane, S. Kikkawa, H. Horiuchi, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 6.
- [10] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 262.
- [11] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 258.
- [12] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 113.
- [13] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 185.
- [14] N. Jansen, H. Spiering, P. Gülich, D. Stahl, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler, P. C. Schmidt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1624; A. Gudat, S. Haag, P. Höhn, R. Kniep, W. Milius, A. Rabenau, *J. Alloys Compd.* **1991**, *177*, L 17.
- [15] A. Schulz, T. M. Klapötke, unveröffentlicht.
- [16] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 266; J. K. Burdett, N. J. Lawrence, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2419.
- [17] B. Ayres, A. J. Banister, P. D. Coates, M. I. Hansford, J. M. Rawson, C. E. F. Rickard, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3097; A. J. Banister, R. G. Hey, G. K. MacLean, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1679.