

ESR-Untersuchungen an einem oszillierenden Redoxsystem^[1,2]Von Horst Fröhbeis und Albert Röder^[3]

Periodische Vorgänge spielen in biologischen Systemen eine große Rolle^[1]. Neben oszillierenden enzymatischen Systemen^[2] wurden mehrere rein chemische Systeme beschrieben, die in homogenem Medium oszillieren^[3]. Eines davon – die Oxidation von Äpfelsäure durch Bromat im sauren Medium, die durch Mn^{2+} -Ionen katalysiert wird und in einem begrenzten Bereich als oszillierendes Redoxsystem vorliegt^[3c] – wählen wir aus folgenden Gründen als Modellreaktion:

1. Trotz unphysiologischen pH-Bereichs (siehe unten) und Oxidationspools (Bromat) sind zwei wichtige Biochemikalien beteiligt (Äpfelsäure und Mn^{2+}).
2. Wir hatten in der ESR-Spektroskopie eine „Sonde“ zur Hand, die spezifisch den Katalysator Mn^{2+} erfaßt. Sein charakteristisches Sechslinien-Spektrum wird unter den Bedingungen des oszillierenden Gemisches weder durch die Äpfelsäure und das Bromat noch durch die H^+ -Ionen-Konzentration beeinflusst.
3. Wir fanden (Abb. 1), daß der Katalysator an der Oszillation beteiligt ist.

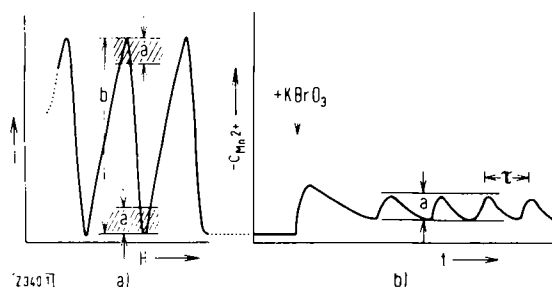


Abb. 1. Berechnung des oszillierenden Anteils der Mn^{2+} -Ionen ($b = 100\%$, $2a = 25\%$). a) Ableitung der Intensität der ESR-Absorptionslinie als Funktion des Magnetfeldes. b) Konzentration der Mn^{2+} -Ionen als Funktion der Zeit (Magnetfeld konstant). Ansatz: 20 ml $10^{-2} M$ $MnSO_4$ in $2 \times H_2SO_4$, 50 ml $2 \times H_2SO_4$, 40 ml $1 M$ Äpfelsäure und 40 ml $0,25 M$ wäßrige $KBrO_3$ -Lösung (siehe Pfeil). VARIAN-x-Band-Spektrometer, Mod. 125, Amp. 1000, H : 3155 Gauß, Schreibergeschwindigkeit 12,4 cm/min.

Die Messungen wurden im Maximum (oder im Minimum) einer der sechs Absorptionslinien des Mn^{2+} (Abb. 1a) bei konstantem Feld durchgeführt. Aufgezeichnet wurde die Mn^{2+} -Konzentration als Funktion der Zeit (Abb. 1b). Das Reaktionsgemisch wurde außerhalb der Flüssigkeitsküvette gemischt und durch diese mit einer All-Teflon-Pumpe gepumpt.

Diese Anordnung ermöglichte uns, die Anfangsphase der Oszillation aufzuzeichnen (Abb. 1b). Aus der gleichen Abbildung ist zu entnehmen, daß bei den angegebenen Konzentrationsverhältnissen des Redoxpools maximal etwa 25% der Mn^{2+} -Ionen in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen. Die Länge der Periode τ wird durch die Parameter des Reaktionsgemisches beeinflusst, wobei die Wasserstoffionenkonzentration eine bedeutende Rolle spielt. Die Periode ist kurz bei hoher und lang bei niedriger H^+ -Ionen-Konzentration. Sie variierte unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen zwischen ca. 30 s (Zugabe von 20 ml $8 \times H_2SO_4$) und 10 min. (Zugabe von 20 ml $1 \times H_2SO_4$).

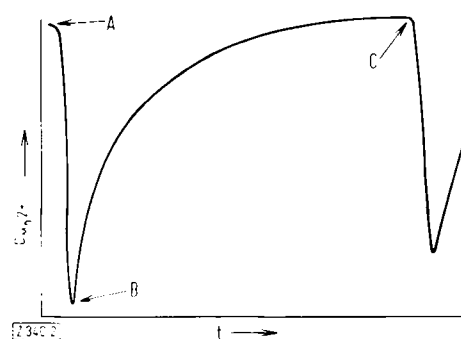
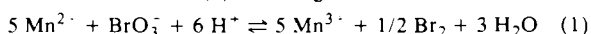


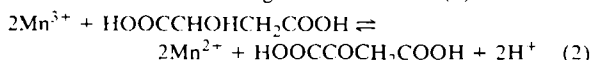
Abb. 2. Typische Schwingungsperiode des Bromat-Mangan-Äpfelsäure-Oszillators. Ansatz: 10 ml $10^{-2} M$ wäßrige $MnSO_4$ -Lösung, 20 ml $1 \times H_2SO_4$ und 20 ml $1 M$ wäßrige Äpfelsäurelösung werden gemischt. Nach Zugabe von 10 ml einer $0,25 M$ wäßrigen Bromatlösung setzt die Oszillation nach kurzer Zeit ein. Mod. 250, Amp. 1000, H : ca. 3100 Gauß.

Wir nehmen an, daß während einer Schwingungsperiode des Bromat-Mangan-Äpfelsäure-Oszillators (Abb. 2, $A \rightarrow B \rightarrow C$) folgende Reaktionen ablaufen:

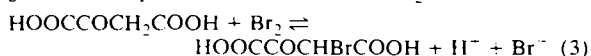
1. $A \rightarrow B$: Offensichtlich nimmt die Konzentration der Mn^{2+} -Ionen ab, denn sie werden durch das Bromat zu einer ESR-inaktiven Oxidationsstufe oxidiert. Die Farbe der Lösung (gelb bis braun) deutet auf Mn^{3+} -Ionen hin^[4]. In diesem Abschnitt dürfte die Reaktion (1) überwiegen.



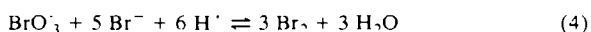
2. $B \rightarrow C$: Die Konzentration an Mn^{2+} nimmt wieder zu, wobei das nach Gl. (1) gebildete Mn^{3+} in Analogie zur Oxidation von sekundären Alkoholen^[5] die Äpfelsäure in Oxalessigsäure überführt. Es wird überwiegend die Reaktion (2) ablaufen.



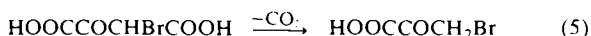
Die nach Gl. (2) gebildete Oxalessigsäure reagiert nun im Gegensatz zur Äpfelsäure sehr schnell mit Br_2 .



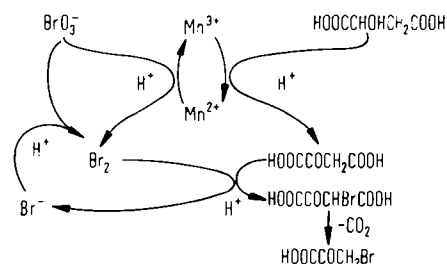
Das nach Gl. (3) entstehende Bromid wird durch das Bromat zum Brom oxidiert, das erneut nach Gl. (3) reagieren kann.



Im stark Sauren ($> 3 \times H_2SO_4$) beobachteten wir nach einiger Zeit zusätzlich eine starke CO_2 -Entwicklung. Wir erklären sie durch Decarboxylierung der bromierten Oxalessigsäure.



Die Teilreaktionen (1) bis (5) sind in Schema 1 zusammengefaßt.



In analogen oszillierenden Systemen^[3c, 3d] tritt Bromid als Inhibitor auf. Dies ist auch im vorliegenden System der Fall. Nach Zugabe von Bromat setzt die Oszillation wieder ein.

Umgekehrt wird die Oxidation des Mn^{2+} durch Abfangen des Bromids mit Silbernitrat erneut angeregt. Die Mn^{2+} -Konzentration erreicht nach Zugabe des Silbernitrats sehr schnell ihren Minimalwert. Bei Zugabe einer größeren Menge Silbernitrat bleibt die ihm entsprechende Maximalkonzentration des Mn^{3+} erhalten, bis nach Verbrauch der Ag^+ -Ionen die Schwingung mit unveränderter Periode erneut beginnt.

Das Auftreten von Oszillationen im betrachteten System erklären wir vorerst folgendermaßen: Nach dem Zusammengeben der Komponenten setzen nacheinander die Reaktionen (1), (2) und (3) ein, wobei das in der Reaktion (3) gebildete Bromid eine inhibierende Wirkung auf die Reaktion (1) ausübt. Eine merkliche Hemmung der Reaktion (1) dürfte zum Zeitpunkt B der Abb. 2 erreicht sein. Das zur Zeit B vorhandene Mn^{3+} wird Gl. (2) entsprechend reduziert ($B \rightarrow C$). Das Bromid wird nach Gl. (4) zu Brom oxidiert, das wiederum nach Gl. (3) reagiert, wobei insgesamt gesehen das Bromid verbraucht wird. Hat die Konzentration des Bromids einen genügend kleinen Wert erreicht, so setzt die Reaktion (1) erneut ein, und ein neuer Zyklus beginnt.

Es tritt also eine negative Rückkopplung durch die Bromid-Ionen ein. Wie Higgins^[6] und Sel'kov^[7] anhand mathematischer Modelle (Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung) nachgewiesen haben, können in einem Reaktionssystem mit Rückkopplungen unter speziellen Bedingungen Oszillationen auftreten.

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 340]

[*] Dr. H. Fröhbeis
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
74 Tübingen, Köstlinstraße 6

Dr. A. Röder
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] E. Bünning: The Physiological Clock. Springer, New York 1967.

[2] a) B. Chance, B. Schoener u. S. Elsaesser, J. Biol. Chem. 240, 3170 (1965); b) B. Hess, A. Boiteux u. J. Krüger, Advan. Enzyme Regulation 7, 149 (1969), und dort zit. Lit.; c) S. Nakamura, R. Yokota u. J. Yamazaki, Nature 222, 794 (1969).

[3] a) W. C. Bray, J. Amer. Chem. Soc. 43, 1262 (1921); b) P. Belousov, zit. in [3c]; c) A. M. Zobotinskij, Dokl. Akad. Nauk SSSR 157, 392 (1964); d) A. M. Zobotinskij, Biofizika 9, 306 (1964), und weitere Arbeiten dieses Autors in G. M. Frank, A. M. Zobotinskij et al.: Oszillierende Prozesse in biologischen und chemischen Systemen. Nauka, Moskau 1967, Übersetzungen bei der Technischen Informationsbibliothek Hannover vorhanden.

[4] C. F. Wells, D. Mays u. C. Barnes, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1341 (1968).

[5] C. F. Wells, C. Barnes u. G. Davies, Trans. Faraday Soc. 64, 3069 (1968).

[6] J. Higgins, Ind. Eng. Chem. 59, 19 (1967).

[7] E. E. Sel'kov in [3d], S. 81.

Kinetische Spektrophotometrie von 7,8-polyphenyl-substituierte o-Chinodimethan-Derivate enthaltenden Relaxationssystemen^[1]

Von Karl Heinz Grellmann, Joachim Palmowski und Gerhard Quinkert^[*]

o-Chinodimethane haben als experimentell belegte Intermediärverbindungen erst eine junge Geschichte. Kinetische^[2] und stereochemische^[3] Untersuchungen fordern, unterhalb von -180°C vorgenommene elektronenspektroskopische Studien^[4,5] sichern ihre Rolle als kinetisch instabile seco-Isomere von Benzocyclobutenen entsprechender Konstitution und Konfiguration. Zwischen -53 und 23°C erzielte blitzlicht-photolytische Resultate^[6] informieren über weitere Bildungsmöglichkeiten, Lebensdauer und Reaktionen dieser Spezies.

Die durch Thermo-Cyclisierung aus 7,7,8,8-Tetraphenyl-o-chinodimethan (2) in Abhängigkeit von der Temperatur resultierenden cyclo-Isomeren (1) oder (3) sind als die thermodynamisch bzw. kinetisch determinierten Produkte interpretiert worden^[4]. Die Blitzlicht-Photolyse von (1) und (3) (Abb. 1)

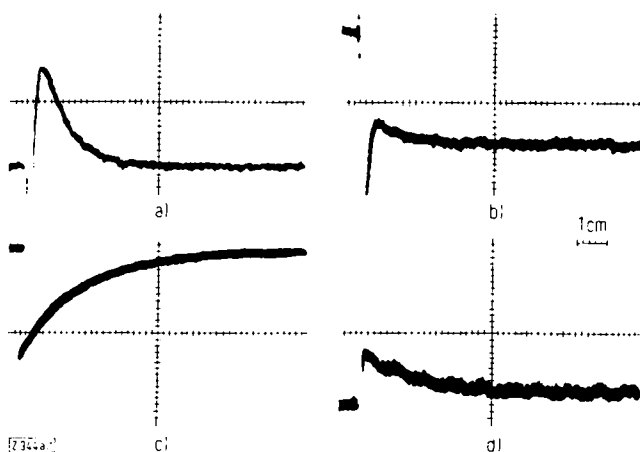
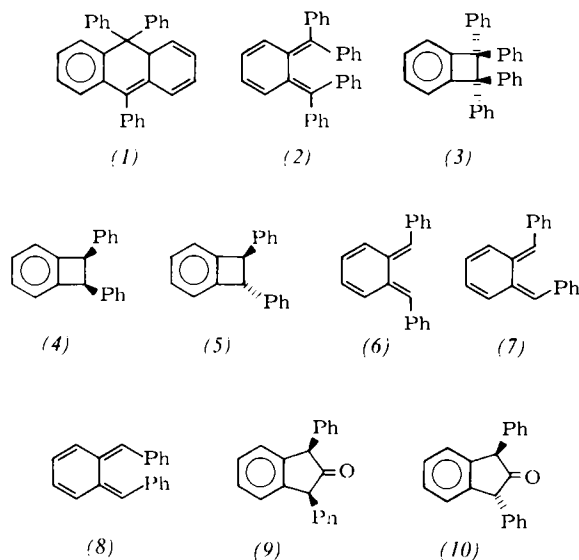


Abb. 1. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $1.66 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (1) in Methylocyclohexan [7a].

a) ($T=23^\circ\text{C}$; $t=0.05 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=450 \text{ nm}$; $S=1.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Das primär durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung gebildete Produkt (2), das im Gegensatz zum Edukt (1) bei 450 nm absorbiert [4], klingt nach 1. Reaktionsordnung in einer therminduzierten seco/cyclo-Isomerisierung zum Sekundärprodukt (3) ab ($k_{(2) \rightarrow (3)} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), das oberhalb von 300 nm nicht absorbiert [4].

b) ($T=23^\circ\text{C}$; $t=0.05 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $S=5.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung entsteht aus dem Edukt (1) das bei 400 nm schwächer absorbierende Primärprodukt (2) [4], das in einer anschließenden therminduzierten seco/cyclo-Isomerisierung nach 1. Reaktionsordnung zu (3) reagiert ($k_{(2) \rightarrow (3)} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

c) ($T=23^\circ\text{C}$; $t=1000 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $S=5.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Das Sekundärprodukt (3) geht nach 1. Reaktionsordnung ($k_{(3) \rightarrow (1)} = 0.385 \text{ s}^{-1}$) in zwei Schritten über (2) wieder vollständig in das originäre Edukt (1) über.

d) ($T=-35^\circ\text{C}$; $t=10 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $S=0.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Durch Belichten aus (1) dargestelltes (3), das bei Raumtemperatur kinetisch instabil ist [4], geht in einer lichtinduzierten cyclo/seco-Isomerisierung in das bei 400 nm absorbierende (2) über, das dieselben spektroskopischen Daten [7b] aufweist wie das aus (1) durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung gebildete Primärprodukt und das nach 1. Reaktionsordnung ($k_{(2) \rightarrow (3)} = 57 \text{ s}^{-1}$) in einer therminduzierten seco/cyclo-Isomerisierung (3) wieder zurückbildet.

offenbart die gemeinsame Zwischenverbindung (2); von hier aus erfolgt rasche Cyclisierung zu (3) [$\tau = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ bei 23°C ; Arrhenius-Aktivierungsparameter: $E = 15.3 \text{ kcal/mol}$, $A = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (zwischen -53 und 23°C gemessen)], während (1) aus (3) relativ langsam gebildet wird ($\tau = 2.61$ bei 23°C).

Die lichtinduzierte Ringöffnung der konfigurations-isomeren Benzocyclobuten-Derivate (4) und (5) (mit 254 nm -Licht) verläuft laut elektronenspektroskopischer Auskunft bei -189°C