

Nach der Synthese liegt das Eisen in beiden Polymeren (4) und (5) als Fe^{III} vor, sie müssen deshalb vor der Oxygenierung mit Natriumdithionit reduziert werden. Überschüssiges Reduktionsmittel läßt sich durch Chromatographie an Sephadex entfernen. Die so dargestellten O_2 -freien Hämopolymere sind in Wasser sehr gut löslich. Bei der Oxygenierung treten die typischen spektralen Verschiebungen auf (Tabelle 1), wie sie auch bei der Bildung der Sauerstoffkomplexe von Myoglobin und Hämoglobin beobachtet werden.

Aus den Dioxygenkomplexen kann der Sauerstoff reversibel abgespalten werden, z. B. durch Anlegen von Vakuum (0.01–0.04 Torr; 5 min). Der Vorgang ist mehrmals wiederholbar. Auch Anlagerung von Kohlenmonoxid zu einem CO-Hämopolymere ist möglich (Abb. 1). Durch längeres Einleiten von Sauerstoff läßt sich daraus wieder der O_2 -Komplex erhalten. Nach mehrmaliger reversibler Oxygenierung wird der Komplex zunehmend irreversibel zum Häminpolymer oxidiert, erkennbar an dem unstrukturierten Spektrum im VIS- und an den Verschiebungen im UV-Bereich (Abb. 1). Im Blut wird das ebenfalls langsam sich bildende irreversibel oxidierte Hämoglobin durch ein Enzym, die Methämoglobinreduktase, wieder zu oxygenierbarem Hämoglobin reduziert^[6]. Auch die synthetischen Häminpolymere werden von Methämoglobinreduktase zur Fe^{II} -Stufe reduziert, die dann wiederum mit O_2 zum Sauerstoffkomplex reagieren kann.

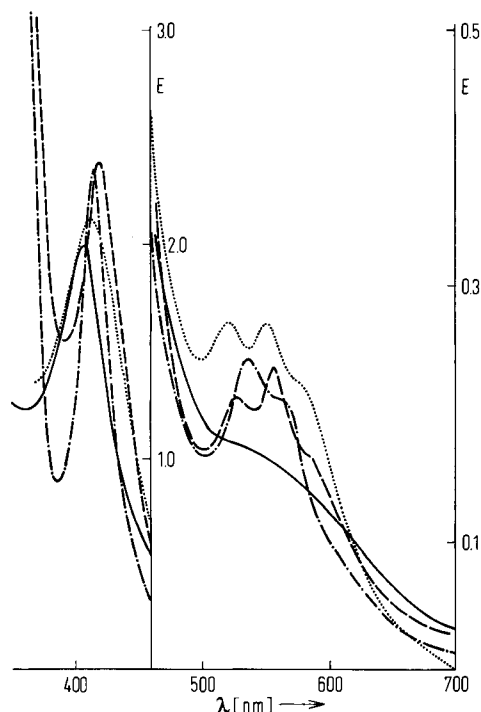


Abb. 1. Absorptionsspektren von Polymer (5) in 0.05 M Phosphatpuffer pH=7 (Konzentration: 4.5 ppm Hämineisen): ----- reduziert, oxygeniert, ——— oxidiert, - - - - CO-Komplex.

In Abbildung 2 ist die Sauerstoffsorptionskurve für das Polymer (4) in wässriger Lösung wiedergegeben. Der O_2 -Partialdruck bei Halbsättigung unserer vollsynthetischen Modelle [(4): 0.21, (5): 0.10 Torr] stimmt gut mit den Werten von Myoglobin [0.2–1.2 Torr^[7]] überein. Der sigmoide Kurvenverlauf (Abb. 2) weist – wie beim Hämoglobin^[8] – auf einen kooperativen Effekt bei der Sauerstoffbindung hin.

Die synthetischen Hämopolymere haben sehr ähnliche Eigenschaften wie die natürlichen Sauerstoffträger, obwohl die Polymerbasis völlig anders ist. Dies zeigt, daß Spezifität und Reaktivität keine Privilegien natürlicher Polymere sind. Die

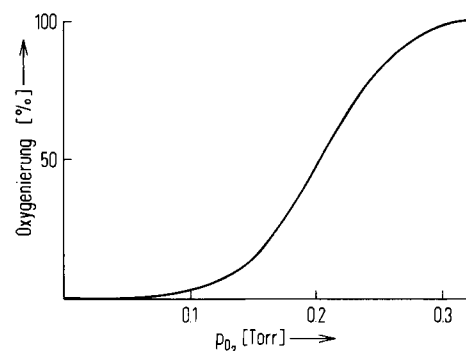


Abb. 2. Sauerstoffsorptionskurve von Polymer (4) bei 25°C in 0.05 M Phosphatpuffer pH=8.1.

Entwicklung von Homogenkatalysatoren auf der Basis synthetischer, unvernetzter Polymere bestätigt das für präparativ und technisch interessante Reaktionen^[9].

Eingegangen am 4. November 1976 [Z 616]

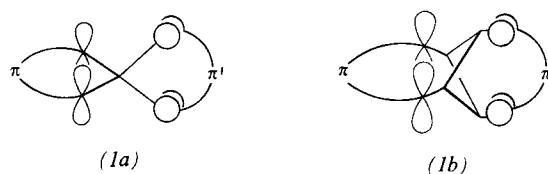
- [1] F. Basolo, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* 8, 384 (1975); J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1427 (1975); J. Geibel, C. K. Chang, T. G. Traylor, *ibid.* 97, 5924 (1975); E. Tsuchida, K. Honda, H. Sata, *Inorg. Chem.* 15, 352 (1976); und zitierte Literatur.
- [2] a) M. Mutter, H. Hagenmaier, E. Bayer, *Angew. Chem.* 83, 883 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 811 (1971); b) M. Mutter, I. Gatfield, E. Bayer, unveröffentlicht.
- [3] C. H. Li, D. Yamashiro, S. Lemaire, *Biochemistry* 14, 953 (1975).
- [4] E. Bayer, M. Mutter, *Chem. Ber.* 107, 1344 (1974); M. Mutter, R. Uhmann, E. Bayer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 901.
- [5] T. J. Schwan, *J. Heterocycl. Chem.* 4, 633 (1967).
- [6] E. Hegesh, M. Avron, *Biochim. Biophys. Acta* 146, 91, 397 (1967).
- [7] E. Antonini, M. Brunori: *Hemoglobin and Myoglobin and their Reactions with Ligands*. North-Holland, Amsterdam 1971, S. 221.
- [8] E. N. Drake, S. J. Gill, M. Downing, C. P. Malone, *Arch. Biochem. Biophys.* 100, 26 (1963).
- [9] E. Bayer, V. Schurig, *Angew. Chem.* 87, 484 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 493 (1975); V. Schurig, E. Bayer, *Chem. Technol.* 6, 212 (1976).

„Through-bond“-Wechselwirkung zweier zueinander senkrechter π -Systeme – eine neue Konjugationsmöglichkeit^[**]

Von Peter Bischof, Rolf Gleiter und Rudolf Haider^[*]

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften klassisch konjugierter π -Systeme können durch das Konzept der direkten π - π -Wechselwirkung erklärt werden. Bei der Homo- und Spirokongjugation dagegen sind die in Wechselwirkung stehenden Systeme um mehr als eine C–C-Bindungslänge voneinander entfernt. Das führt zu einem kleineren Überlappungsintegral und damit zu einer kleineren Wechselwirkung.

Wir zeigen hier, daß die Wechselwirkung zweier zueinander senkrecht stehender, durch ein Spirozentrum verknüpfter π -Systeme (1a) wesentlich stärker wird, wenn man das Spirozentrum durch einen viergliedrigen Ring (1b) ersetzt. An die



[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. P. Bischof, Dipl.-Ing. R. Haider
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Stelle der Spirowechselwirkung zwischen den beiden π -Systemen tritt dann eine „through-bond“-Wechselwirkung^[1]. Die Walsh-Orbitale^[2] des viergliedrigen Rings wirken als „Relais“.

Der Übergang von (1a) ($\pi=\pi'$, D_{2d}) zu (1b) ($\pi=\pi'$, D_{2d}) sollte folgende Konsequenzen haben^[3] (siehe Abb. 1^[4]):

1. Die Aufspaltung zwischen den Orbitalen a_2 und b_1 sollte größer werden.

2. Die Reihenfolge der Orbitale a_2 und b_1 sollte sich vertauschen.

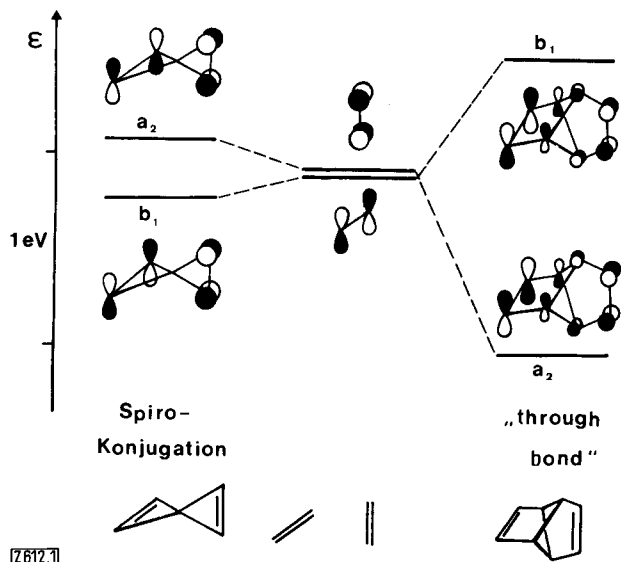


Abb. 1. Wechselwirkungsdiagramm für zwei zueinander senkrecht angeordnete π^* -Orbitale im Spiropentadien (links) und im Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3,7-dien (rechts). Die π -Orbitale bleiben entartet und sind nicht gezeichnet.

Wir haben die Orbitalenergieunterschiede für die Spiroverbindungen (2') bis (6') und für die Analoga (2) bis (6) mit viergliedrigem Ring berechnet. Der Vergleich der Werte in Tabelle 1 bestätigt unsere Hypothese.

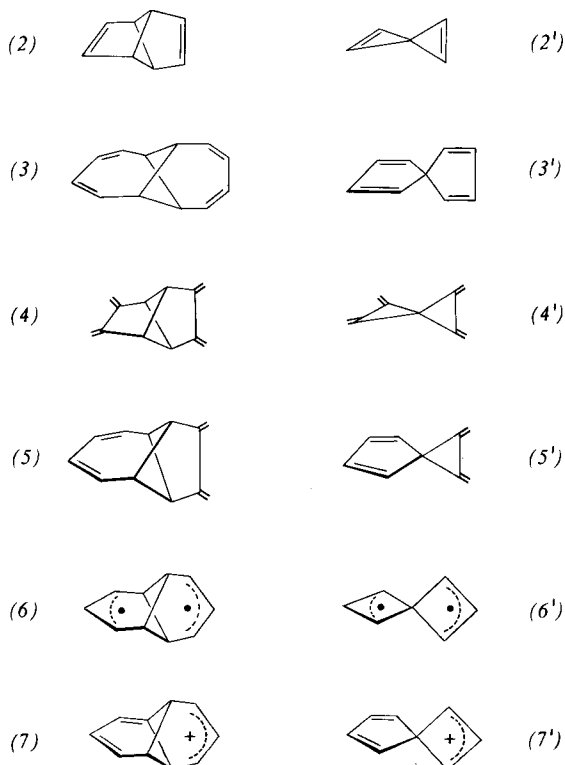
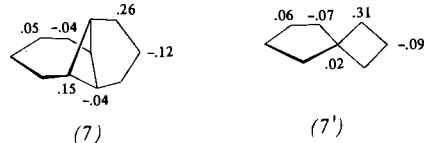


Tabelle 1. Orbitalenergieunterschiede, berechnet nach der MINDO/3- [5] und der EH (Extended Hückel)-Methode [6].

Verbindung und Symmetrie	Energieunterschied der Orbitale	berechnet nach EH	berechnet nach MINDO/3
(2), D_{2d}	$2b_1 - 1a_2$	1.59	1.06
(2'), D_{2d}	$1b_1 - 1a_2$	-0.32	-0.14
(3), D_{2d}	$2b_1 - 1a_2$	1.00	1.24
	$3b_1 - 2a_2$	0.81	0.23
(3'), D_{2d}	$1b_1 - 1a_2$	-0.55	-0.63
	$2b_1 - 2a_2$	-0.60	-0.25
(4), D_{2d}	$2b_1 - 1a_2$	0.45	0.77
	$3b_1 - 1a_2$	1.44	0.90
(4'), D_{2d}	$1b_1 - 1a_2$	-0.08	-0.08
	$2b_2 - 2a_2$	-0.31	-0.10
(5), C_{2v}	$3a_2 - 2a_2$	0.69	1.80
	$5a_2 - 4a_2$	1.07	0.76
(5'), C_{2v}	$2a_2 - 1a_2$	0.46	0.73
	$4a_2 - 3a_2$	0.84	0.24
(6), D_{2d}	$2b_1 - 1a_2$	1.71	6.23
(6'), D_{2d}	$1b_1 - 1a_2$	-0.66	-5.33

Im Gegensatz zu den Beispielen (2) bis (5) erwarten wir für (6) und (7) eine Stabilisierung des Grundzustands durch die „through-bond“-Wechselwirkung. Diese Stabilisierung ist im Falle von (6) aus der großen HOMO-LUMO-Aufspaltung ersichtlich (Tabelle 1), die größer ist als bei (6'). Die Stabilisierung von (7) wird aus der Ladungsverteilung (s. unten) deutlich. Analog zu (7') ist die positive Ladung nicht nur auf das Allylsystem lokalisiert.



Von den in Tabelle 1 genannten Verbindungen sind (2)^[7] und ein Tetramethylderivat von (4)^[8] bekannt. Das ungewöhnliche Elektronenspektrum von (2) spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Vierreiner^[9]. Eine weitere Bestätigung unserer Hypothese bieten neuere photoelektronenspektroskopische Untersuchungen^[10].

Eingegangen am 1. November,
in veränderter Form am 29. November 1976 [Z 612]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 24079-76-3 / (2'): 1727-65-7 / (3): 61278-83-9 / (3'): 14867-83-5 /
(4): 61278-84-0 / (4'): 61278-85-1 / (5): 61278-86-2 / (5'): 61278-87-3 /
(6): 61348-41-2 / (6'): 61348-40-1.

- [1] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 90, 1499 (1968); R. Gleiter, Angew. Chem. 86, 770 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 696 (1974).
- [2] R. Hoffmann, R. B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 93, 5699 (1971) und dort zitierte Literatur; L. Salem, J. S. Wright, J. Am. Chem. Soc. 91, 5947 (1969).
- [3] E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1970; M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969.
- [4] Die Geometrie der hier aufgeführten Systeme wurde nach der MINDO/3-Methode [5] berechnet (Minimalisierung der Energie als Funktion der Bindungslängen und Bindungswinkel). Für (4) und (4') wurde C_{2v} -Symmetrie, sonst D_{2d} -Symmetrie angenommen.
- [5] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975).
- [6] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2872 (1962).
- [7] J. Meinwald, H. Tsuruta, J. Am. Chem. Soc. 91, 5877 (1969); 92, 2579 (1970); H. E. Zimmerman, J. D. Robbins, J. Schantl, J. Am. Chem. Soc. 91, 5878 (1969).
- [8] W. T. Borden, A. Gold, J. Am. Chem. Soc. 93, 3830 (1971).
- [9] R. Gleiter, T. Kobayashi, Helv. Chim. Acta 54, 1081 (1973).
- [10] P. Bischof, R. Gleiter, M. J. Kukla, L. A. Paquette, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 4, 177 (1974); R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc., im Druck.