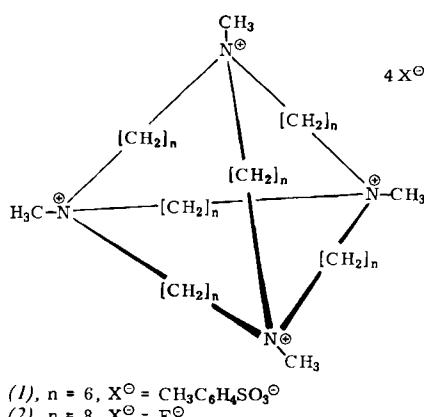


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Makrotricyclische quartäre Ammoniumsalze: Enzymanaloge Aktivität^[**]

Von Franz P. Schmidtchen^[*]

Natürliche Enzyme erreichen ihre enorme Spezifität und katalytische Aktivität durch Bindung der Substrate in einer Enzymtasche (aktives Zentrum), die mit einer dem geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand komplementären und damit stabilisierenden Funktionalität ausgestattet ist. Dabei spielen elektrostatische (Salzbrücken) und hydrophobe Wechselwirkungen eine hervorragende Rolle^[1]. Man bemüht sich gegenwärtig, Enzymmodelle – überschaubare, vorwiegend halbsynthetische Moleküle^[2] wie Cyclodextrine – aufzubauen. Die vollsynthetischen, makrotricyclischen Ammoniumsalze (1) und (2)^[3] bringen eine Reihe der Eigenschaften mit, die von einem Enzymmodell zu fordern sind: Sie verfügen über einen Hohlraum definierter Größe, in dem ein starkes elektropositives Potential existiert und die Alkylenketten eine hydrophobe Umgebung bieten. Im Ge-



[*] Dr. F. P. Schmidtchen

Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [4].

gensatz zu micellenbildenden Detergentien sind (1) und (2) (z. B. als Fluoride oder Glucuronate) im benötigten Konzentrationsbereich ($< 0.1 \text{ M}$) molekulardispers in Wasser löslich. Die spezifische Bindung von Anionen^[4] ließ erwarten, daß auch anionische Übergangszustände gebunden, damit stabilisiert und die zugehörigen Reaktionen beschleunigt werden könnten. Wir berichten hier über den Einfluß von (1) und (2) auf die in Gl. (a)–(c) formulierten Reaktionen.

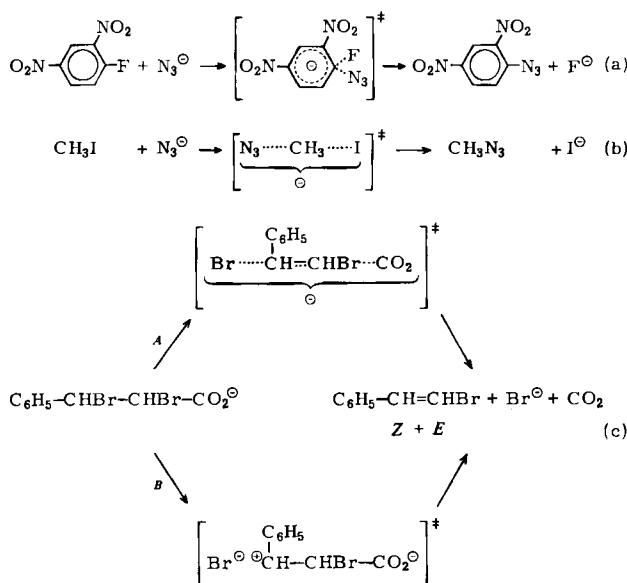


Tabelle 1. Katalyse der Reaktionen (a)–(c) in 25proz. Methanol durch (1) und (2); Abkürzungen siehe Text.

Reaktion	Substrat	Konzentration [M]	Katalysator	T [°C]	$\frac{v_{\text{katal.}}}{v_{\text{spontan}}}$
(a)	$[\text{N}_3^\ominus] = 10^{-2}$; $[\text{DNFB}] = 10^{-4}$	$[(1)] = 10^{-2}$	—	4	0.5 [a]
(a)	$[\text{N}_3^\ominus] = 10^{-2}$; $[\text{DNFB}] = 10^{-4}$	$[(2)] = 10^{-2}$	—	4	20 [a]
(b)	$[\text{N}_3^\ominus] = 6 \cdot 10^{-3}$; $[\text{CH}_3\text{I}] = 10^{-2}$	$[(2)] = 10^{-2}$	—	27	37 [a]
(c)	$[\text{DBPP}] = 2 \cdot 10^{-2}$	$[(2)] = 4 \cdot 10^{-2}$	—	27	1.8 [b]
(c)	$[\text{DBPP}] = 2 \cdot 10^{-2}$	—	—	27	$E/Z = 0.48$
					$E/Z = 1.64$

[a] Initialgeschwindigkeiten. [b] Durchschnittliche Geschwindigkeiten nach 200 min.

Während ein Zusatz von (1) die Reaktion von Azid-Ionen mit Fluor(dinitro)benzol (DNFB) [Gl. (a)] deutlich hemmt, beschleunigt (2) alle drei Reaktionen zum Teil beträchtlich (Tabelle 1). Dabei weisen die katalysierten Reaktionen (a) und (b) eine für Enzyme typische Sättigungskinetik auf (Abb. 1), so daß ein allgemeiner Salzeffekt die beobachteten Geschwindigkeitsänderungen nicht erklären kann. Die gegensätzliche Beeinflussung der Umsetzung nach Gl. (a) durch (1) oder (2) weist vielmehr auf eine spezifische Wechselwirkung hin^[4]. (1) komplexiert „harte“ Anionen passender Größe ca. hundertfach stärker als (2). Dagegen ist (2) besser geeignet, leicht polarisierbare Anionen zu stabilisieren. (1) wie auch (2) binden Azid-Ionen in ihrer Molekülhöhle ($K_D[\text{N}_3^\ominus \subset (1)] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $K_D[\text{N}_3^\ominus \subset (2)] = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) und stabilisieren damit – allerdings in unterschiedlichem Ausmaß – die Edukte der Reaktion (a). Der Übergangszustand ist durch ausgeprägte Elektronen delokalisation und daher hohe Polarisierbarkeit charakterisiert, so daß er durch (2) besser als durch (1) stabilisiert wird. Auch die Aktivierungsentropie der Reaktion (a) – wegen der größeren Mole-

kühlhöhle und besseren Zugänglichkeit sollte der aktivierte Komplex in (2) leichter zu erreichen sein als in (1) – müßte bei der durch (2) katalysierten Umsetzung größer sein als bei der durch (1) katalysierten. In der Tat liegt die freie Aktivierungsenergie der Spontanreaktion zwischen der der schnelleren – Zusatz von (2) – und der der langsameren Katalysereaktion – Zusatz von (1).

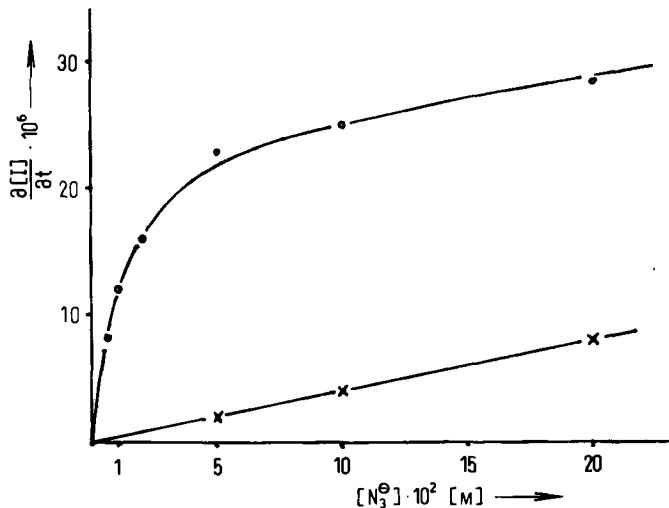


Abb. 1. Kinetik (Initialgeschwindigkeiten mol/dm³ · min) der Reaktion (b) in 25proz. Methanol bei 27 °C ohne (x) und mit (o) (2) (10⁻² M); [CH₃I] = 10⁻² M.

Die Reaktionsbeschleunigung enzymkatalysierter Substitutionen führt zu einem beträchtlichen Teil vom Wechsel im Mechanismus her: die Spontanreaktion verläuft bimolekular, die enzymkatalysierte Umsetzung unimolekular^[1]. Als Beispiel, bei dem der entropische Effekt nicht zum Tragen kommt, untersuchten wir den unimolekularen Zerfall von *erythro*-2,3-Dibrom-3-phenylpropionat (DBPP) [Gl. (c)]^[5]. In wäßrigem Methanol zerfällt DBPP auf zwei Wegen (A und B) zu den isomeren β -Bromstyrolen: Während die synchrone Fragmentierung ausschließlich das Z-Isomer ergibt, wird durch unimolekulare Dissoziation an der Benzylposition ein Carbeniumion erzeugt, das durch Abspaltung von CO₂ in die Produkte im thermodynamischen E/Z-Verhältnis (E/Z = 9/1) übergeht.

In der Spontanreaktion ([DBPP] = 2 · 10⁻² M; T = 27 °C) erhielten wir nach 200 min 20% Umsatz und ein E/Z-Verhältnis der Bromstyrole von 1.64. Die gleiche Reaktion ergab bei Zusatz von 4 · 10⁻² mol (2) nach 200 min 36% Umsatz und ein E/Z-Verhältnis 0.48. Dies zeigt, daß (2) vornehmlich – wenn nicht ausschließlich – die Bildung des Z-Bromstyrols katalysiert. Hier wird noch eine weitere enzymanaloge Eigenschaft des Wirtmoleküls (2) deutlich: Von den beiden Reaktionsweisen des Substrates wird die spezifisch beschleunigt, die über den leichter polarisierbaren anionischen Übergangszustand verläuft. Reaktion (c) beweist, daß die Geschwindigkeitssteigerungen bei der Katalyse durch (2) nicht allein der Änderung der Molekularität der Reaktion (proximity effect, Reaktionen (a) und (b)) zugeschrieben werden können.

Die Geschwindigkeitsänderungen (bei den Reaktionen (a), (b) und (c)) können qualitativ richtig mit den Hughes-Ingold-Regeln vorausgesagt werden, wenn man (1) und (2) als dipolar aprotische „Solventien“ ansieht. Die Reaktionsbeschleunigung von Anionenreaktionen durch (2) beim Übergang vom protonischen in ein aprotisches Medium hat jedoch nicht in der Destabilisierung des Grundzustandes^[6], sondern in der Stabilisierung des Übergangszustandes ihre Ursache.

Das synthetische, makrotricyclische Ammoniumsalz (2) nimmt Substrate in eine Molekülhöhle auf und beschleunigt Reaktionen im Einschlußkomplex durch Erniedrigung der Energie des Übergangszustandes. Es weist eine Sättigungskinetik auf und zeigt Substratspezifität sowie Reaktionsspezifität, wegen der hochsymmetrischen Molekülarchitektur allerdings keine Stereospezifität. Aufgrund dieser weitgehenden Analogie zu den Biokatalysatoren schlagen wir für (2) die Bezeichnung „künstliches Enzym“ vor.

Eingegangen am 24. Oktober 1980 [Z 748]

- [1] A. R. Fersht: Enzyme Structure and Mechanism, Freeman, San Francisco 1977.
- [2] J. H. Fendler, E. J. Fendler: Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems, Academic Press, London 1975; J. R. Knowles, J. Boger, J. Am. Chem. Soc. 101, 7631 (1979); R. Breslow, M. F. Czarniecki, J. Emerit, H. Hamaguchi, ibid. 102, 762 (1980); I. Tabushi, Y. Kuroda, A. Mochizuki, ibid. 102, 1152 (1980).
- [3] F. P. Schmidchen, Angew. Chem. 89, 751 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 720 (1977); Chem. Ber. 113, 864 (1980).
- [4] F. P. Schmidchen, Chem. Ber. 114, 597 (1981).
- [5] E. Groenstein Jr., D. E. Lee, J. Am. Chem. Soc. 75, 2639 (1953).
- [6] A. J. Parker, Chem. Rev. 69, 1 (1969).

Chemilumineszenz von Tricarbonyl(chloro)(1,10-phenanthroline)rhenium(I) während der katalytischen Zersetzung von Tetralinylhydroperoxid^[**]

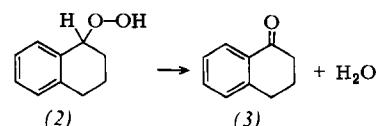
Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[*]

Die thermische Zersetzung organischer Peroxide^[1a] oder von Wasserstoffperoxid^[1b] wird durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert. Auch in biologischen Systemen ist diese Reaktion von großer Bedeutung. In den letzten Jahren konnten insbesondere Schuster et al. zeigen, daß selbst organische Verbindungen imstande sind, die Peroxidzersetzung zu katalysieren^[2]. Die bei dieser Zersetzung freiwerdende Energie reicht aus, um den Katalysator in einen elektronisch angeregten Zustand zu versetzen; die Folge ist eine Chemilumineszenz. Dabei muß der Katalysator im ersten Schritt durch das Peroxid oxidiert werden. Die elektronische Anregung geschieht im letzten Schritt durch die Reduktion des oxidierten Katalysators. Es lag nun nahe zu prüfen, ob dieser Mechanismus auch für die Katalyse durch Übergangsmetallkomplexe gilt.



schien uns für solche Untersuchungen geeignet, da dieser Komplex sowohl elektrochemisch reversibel oxidiert werden kann (+1.3 V vs. SCE) als auch eine elektrochemische Lumineszenz aufweist^[3]. Außerdem sollte versucht werden, unsere Kenntnisse über die Chemilumineszenz von Übergangsmetallkomplexen, über die nur sehr wenig bekannt ist^[4], zu erweitern.

Während Tetralinylhydroperoxid (2) in siedendem Tetralin sich nur langsam zersetzt, erfolgt nach Zugabe des Komplexes (1) eine helle Lichtemission unter gleichzeitigem raschen Zerfall von (2) in α -Tetralon (3) und Wasser^[5].



[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach, D-8400 Regensburg

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