

colinear mit der C—H-Bindung ist; sie wird durch sterische Effekte wenig beeinflußt<sup>[10]</sup>, und es wird nicht zwischen cyclischen und acyclischen Kohlenwasserstoffen unterschieden.

Eingegangen am 6. August 1981 [Z 43]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 606–615

- [1] E. Zadok, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [2] E. Zadok, D. Amar, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6369.
- [3] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2141.
- [6] D. Tal, E. Keinan, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 502.
- [10] P. Andersen, A. C. Lunz, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5842, 5851.

## Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen durch einen synthetischen Metallkomplex-Carrier

Von Hiroshi Tsukube\*

Obwohl der Transport von Anionen von Aminosäuren, ATP und anderen Verbindungen durch Membranen biologisch wichtig ist, und obwohl man weiß, daß er auch für die Entwicklung von Trennverfahren von Bedeutung sein kann, sind nur wenige künstliche Carrier für den selektiven Transport derartiger anionischer Spezies bekannt<sup>[3,4]</sup>. Wir berichten hier über Übergangsmetallkomplexe des makrocyclischen Polyamins 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan(tbcyclen), die sich als Carrier für den selektiven aktiven Transport von Aminosäure-Anionen eignen<sup>[6]</sup>. Von Vorteil ist, daß tbcyclen leicht hergestellt werden kann, daß seine Metallkomplexe Substrate koordinieren können, und daß die Benzylgruppen das Carrier-System hydrophobieren.

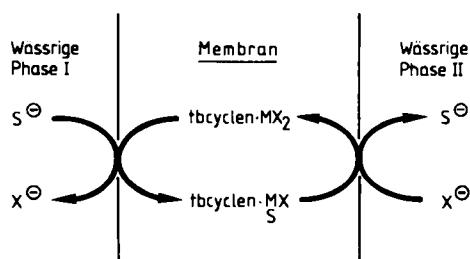


Fig. 1. Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen (Substrat-Anion  $S^-$ ) durch eine Membran (schematisch); M = Metall-Ion,  $X^-$  = Antiport-Anion, tbcyclen = 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan.

Einige Aminosäure-Anionen wurden mit diesen Metallkomplex-Carriern gegen einen Konzentrationsgradienten über einen Anionenaustausch-Mechanismus transportiert<sup>[4]</sup> (Fig. 1, Tabelle 1). Selektivität und Effizienz des Transportsystems ließ sich über die Natur des Liganden sowie über die Art des Metallions und des „Antiport-Anions“ steuern:

- tbcyclen-CuCl<sub>2</sub> weist als Carrier eine andere Selektivität auf als die früher beschriebenen Kupferkomplexe und die lipophilen organischen Carrier<sup>[4]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß die Art der Koordination und die lipophilen Eigenschaften des Liganden das Transportverhalten wesentlich beeinflussen.
- tbcyclen-CuCl<sub>2</sub> und -CoCl<sub>2</sub> fördern den aktiven Trans-

port von Aminosäure-Anionen besser als der entsprechende NiCl<sub>2</sub>-Komplex.

- Der Einfluß des Antiport-Anions zeigt sich darin, daß Cl<sup>-</sup> effektiver ist als ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder SCN<sup>-</sup>.

Tabelle 1 (Auszug). Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen unter Beteiligung von Metallkomplex-Carriern. Anfangskonzentrationen: Wässrige Phase I: 0.250 mmol Substrat in 5 mL 0.05 N NaOH. Wässrige Phase II: 0.250 mmol Substrat und 5.0 mmol KCl (Salz des Antiport-Anions) in 5 mL 0.05 N NaOH. Membran: 0.056 mmol Metallkomplex-Carrier in 12 mL CHCl<sub>3</sub>.

Substrat	Anti-port-Anion	Substratverteilung im Gleichgewicht [mmol] [a]	Wässrige Phase I	Membran	Wässrige Phase II
<i>tbcyclen-CoCl<sub>2</sub>-System</i>					
Bz-Gly	Cl <sup>-</sup>	0.140	0.013	0.347	
<i>tbcyclen-NiCl<sub>2</sub>-System</i>					
Bz-Gly	Cl <sup>-</sup>	0.166	0.051	0.283	
<i>tbcyclen-CuCl<sub>2</sub>-System</i>					
Bz-Gly	—	0.211	0.078	0.211	
Bz-Gly	Cl <sup>-</sup>	0.144	0.026	0.330	
Bz-Gly	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.201	0.033	0.266	
Bz-Gly	SCN <sup>-</sup>	0.226	0.014	0.260	
Bz-Ala	Cl <sup>-</sup>	0.057	0.006	0.437	
Bz-Gly-Gly	Cl <sup>-</sup>	0.161	0.004	0.335	
Bz-Glu	Cl <sup>-</sup>	0.077	0	0.423	
Bz-Val	Cl <sup>-</sup>	0.105	0.040	0.355	

[a] 24 h nach Beginn des Versuchs spektroskopisch bestimmt. Bz = Benzoyl.

Der hier diskutierte Metallkomplex-Carrier könnte als einfaches Modell für den biologischen Transport dienen; daneben ist er als Prototyp für ein System zur Trennung von Anionen durch Membranen zu betrachten.

Eingegangen am 29. Juni 1981 [Z 49]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 575–581

- [3] J. P. Behr, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6108.
- [4] K. Maruyama, H. Tsukube, T. Araki, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2001; *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] M. C. Styka, R. C. Smircak, E. L. Blinn, R. E. Desimore, J. V. Passariello, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 82, zit. Lit.

## Elektrochemische Reduktion von [2.2]Paracyclophan

Von Rodolphe Jund, Paul Lemoine und Maurice Gross\*

[2.2]Paracyclophan hat eine höhere Basizität als andere Cyclophane<sup>[6]</sup>, und sein Reduktionspotential  $E_{1/2}$ , das bisher nur indirekt bestimmt werden konnte ( $-3.05 \pm 0.12$  V vs. SCE), ist erwartungsgemäß negativer<sup>[1]</sup>. Im System *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/Tetrabutylammonium-perchlorat gelang es uns,  $E_{1/2}$  bei 20 °C mit einer Quecksilber-Tropfelektrode direkt zu messen:  $E_{1/2} = -3.00 \pm 0.05$  V vs. SCE. Versuche, das Reduktionspotential von Benzol unter den gleichen Bedingungen zu bestimmen, scheiterten selbst bei -35 °C. Die Reduktion des [2.2]Paracyclophans läßt sich auch cyclovoltammetrisch studieren. Während bei geringem Spannungsvorschub (5–20 V/s) kein anodischer Peak zu beobachten ist, gelingt dies bei einem Spannungsvorschub > 50 V/s (Fig. 2). Dies deutet darauf hin, daß die reduzierte Spezies sehr schnell zerfällt.

[\*] Prof. Dr. M. Gross, Prof. Dr. P. Lemoine, Dr. R. Jund  
Laboratoire d'Electrochimie et de la Chimie Physique du Corps Solide  
E.R.A. au C.N.R.S. 468, Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[\*] Dr. H. Tsukube

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science  
Okayama University, Okayama 700 (Japan)