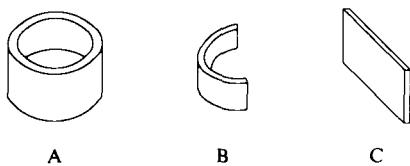


- [5] Vgl. beispielsweise H. Ojima, K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 35 (1962) 298 für $[\text{Cu}(\text{PrNHCH}_2)_2]^{2+}$: $\lambda_{\text{max}} = 563 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 101$.
- [6] a) H.-J. Schneider, K. Philipp, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908; b) H.-J. Schneider, J. Pöhlmann, *Bioorg. Chem.* 15 (1987) 183.
- [7] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6442.
- [8] Eine Reihe von wirkungsvollen nichtnatürlichen ditopen Rezeptoren verdanken ihre Kooperativität nicht allosterischen Effekten, sondern der direkten Wechselwirkung zwischen zwei Effektor-Gastmolekülen, die deshalb im Ternärkomplex in Kontakt stehen müssen: a) C. J. van Staveren, D. E. Fenton, D. N. Reinhoudt, J. van Eerden, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3456; b) F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt in H.-J. Schneider, H. Dürr (Hrsg.): *Perspectives in Supramolecular Chemistry and Photochemistry*, VCH, Weinheim 1990; c) I. Willner, Z. Goren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1469.
- [9] Vgl. G. H. Czerlinski, *Biophys. Chem.* 34 (1989) 169, zit. Lit.
- [10] a) F. Vögle: *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989, S. 82f., siehe auch b) A. W. Czarnik in H.-J. Schneider, H. Dürr (Hrsg.): *Perspectives in Supramolecular Chemistry and Photochemistry*, VCH, Weinheim 1990, im Druck.

Wirt-Gast-Komplexe mit geschlossenen, halboffenen und gestreckten Rezeptoren: hydrophobe Effekte und induzierte Pol-Dipol-Wechselwirkungen**

Von Hans-Jörg Schneider*, Thomas Blatter und Patrick Zimmermann

Lipophile Rezeptorhohlräume sind ein wesentliches Element für die molekulare Erkennung und Bindung unpolärer Substrate in wässriger Lösung^[1]. Wir berichten nun über experimentelle Wege zur Unterscheidung der zugrundeliegenden hydrophoben Effekte und van-der-Waals-Wechselwirkungen durch Bindungsstudien mit geschlossenen, halboffenen und gestreckten Wirtverbindungen (Schema 1). Diese Studien ergeben auch neue Hinweise auf die herausragen-



Schema 1. Schematische Darstellung geschlossener A, halboffener B und gestreckter Wirtverbindungen C.

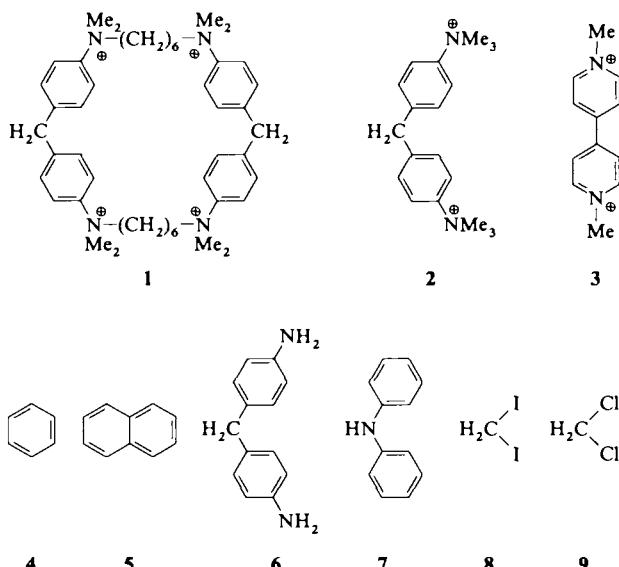
den Eigenschaften von Wasser, welches in Komplexen mit den offenen Strukturen 2 (≈ B) und 3 (≈ C) kaum entropisch bedingte Wechselwirkungen^[1] entfalten kann.

Die ausgeprägte Komplexierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Gegensatz zu aliphatischen Substraten durch Azoniacyclophane vom Typ 1^[2, 3] und die starke Abnahme der Bindung bei der Entfernung der positiv geladenen Stickstoffatome aus der Kette^[3b] lassen sich sowohl durch elektrostatische Wechselwirkungen der N⁺-Einheiten mit den Quadrupolen aromatischer Substrate erklären als auch durch die Induzierung eines Dipols im komplexierten Aren-

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. T. Blatter, P. Zimmermann
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

[**] Wirt-Gast-Chemie, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 24. Mitteilung: H.-J. Schneider, D. Ruf, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 10.

system^[4]. Die Beobachtung, daß Diiodmethan 8 im Gegensatz zu Dichlormethan 9 mit 1 einen Komplex bildet (Tabelle 1), zeigt nun das Überwiegen des zweiten Effekts, denn Iod weist eine besonders leicht polarisierbare Elektronenwolke auf. Die Abhängigkeit der Bildungskonstanten von Komplexen aus 1 und lipophilen Substraten vom Wassergehalt der Lösung ergab Werte, welche an die entsprechender Untersuchungen mit Cyclodextrinen heranreichen^[3a]: der hydrophobe Effekt beruht also bei den hier dominierenden N⁺-Aren-Wechselwirkungen darauf, daß die Polarisierbarkeit von Wasser viel geringer ist als die von Substraten wie 4–8^[5].



Mit der Wirtverbindung 2 wird – unseres Wissens erstmals – mit einem halboffenen Rezeptor eine Komplexierung beobachtet, die analog zu der eines makrocyclischen Wirts ist (Tabelle 1). Molekülmechanik-Simulationen demonstrieren,

Tabelle 1. Freie Komplexierungsenthalpien $\Delta G^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$ bei 25 °C für Komplexe aus 1–3 mit 4–9. Standardabweichung $\pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4 [a]	5 [b]	6 [a]	7 [c]	8 [b]	9 [b]
1	10.0	17.3	14.5	14.5	7.5
2	2.7	–	6.9	6.0	1.7
3	–	4.6	4.7	–	–

[a] In CD₃OD/D₂O (5/95, vol/vol). [b] In CD₃OD/D₂O (10/90, vol/vol). [c] In CD₃OD/D₂O (20/80, vol/vol).

daß die polarisierbaren Substratteile besonders bei den Komplexen mit 6, 7 und 8 eine nahezu ideale Lage zum induzierenden N⁺-Pol einnehmen können (Abb. 1a, b). Aus den gemessenen Komplexierungsenthalpien kann als durchschnittlicher Wert für die Wechselwirkung zwischen einem Phenylring und einer N⁺-Ladung $\Delta G_{\text{N}^+/\text{Aren}} \approx 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet werden. Dieser Wert stimmt mit früher angenommenen Werten^[3] befriedigend überein. Selbst mit dem gestreckten Rezeptor 3 wird eine ähnliche Größenordnung für die Komplexierungsenthalpie gefunden (Tabelle 1). Die etwas niedrigeren Werte lassen sich mit einer etwas geringen Paßform (vgl. Abb. 1c) erklären (Charge-Transfer-Beiträge zu diesen Komplexen sind relativ klein, wie ein Vergleich entsprechend gebauter Ionenpaar-Komplexe zeigte^[6]).

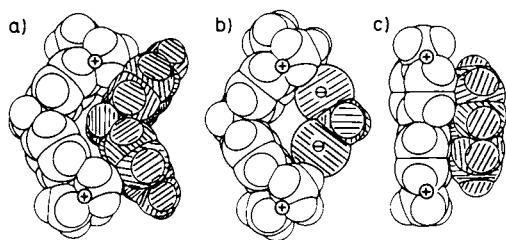


Abb. 1. Kälottenmodelle (aus CHARMM/QUANTA-Simulationen) der Komplexe **2 · 6** (a), **2 · 8** (b) und **3 · 5** (c). Man erkennt die optimale Lage des polarisierten Phenylrings (a) und Iodatoms (b) zum induzierenden N⁺ des Rezeptors **2**.

Die freien Bindungsenthalpien für die Substrate **4** und **6–8** sind im makrocyclischen Wirt **1** jeweils etwa 7 kJ mol^{−1} höher als im halboffenen Analogon **2** (Tabelle 1). Ursachen für diese Differenz können entropische Effekte sein oder die ungünstige Enthalpie von Wassermolekülen, welche innerhalb des Rezeptorhohlraums weniger Wasserstoffbrücken bilden können als außerhalb^[7]. Molekülmechanik-Simulationen von **1** in einer Wasserbox mit dem CHARMM-Programm^[8] zeigen, daß das Azoniacyclophan **1** in der Tat im oder nahe

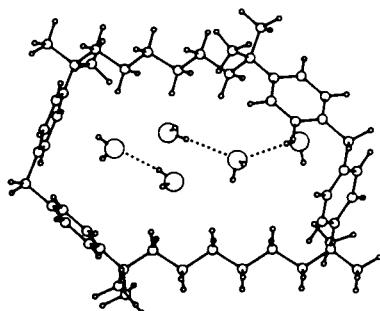


Abb. 2. Aus CHARMM/QUANTA-Simulationen erhaltene Darstellung des Azoniacyclophans **1** mit fünf Wassermolekülen im Hohlraum; Wasserstoffbrücken im Hohlraum sind gestrichelt dargestellt.

am Hohlraum ungefähr fünf Wassermoleküle enthält, welche insgesamt an nur etwa fünf Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Abb. 2); Wassermoleküle außerhalb des Hohlraums sind dagegen durch durchschnittlich vier Brücken pro Molekül stabilisiert.

Eingegangen am 25. Juni 1990 [Z 4035]

- [1] Siehe beispielsweise W. P. Jencks: *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [2] Vgl. K. Odashima, K. Koga in P. M. Kuhn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 2, Academic Press, New York 1983, S. 629–677.
- [3] a) H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6442; b) H.-J. Schneider, T. Blatter, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1163; c) H.-J. Schneider, T. Blatter, S. Simova, I. Theis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 580.
- [4] Vgl. a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **39** (1988) 125; b) J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 1814; c) C. A. Deakyne, M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 474; d) M. A. Petti, T. J. Sheppard, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *ibid.* **110** (1988) 6825; e) D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6039, zit. Lit.
- [5] Beispiele für mittlere molekulare Polarisierbarkeiten [10^{−24} cm³]: H₂O 1.45 (D₂O 1.26), CHCl₃ 9.5, Benzol 10.5 (*Handbook of Chemistry and Physics*, E66-E75, 67. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1986/1987).

- [6] a) Vgl. H.-J. Schneider, I. Theis, *Angew. Chem.* **101** (1989) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 753, zit. Lit.; b) H.-J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [7] Ein solcher Effekt wurde bereits für Cyclodextrinkomplexe postuliert: a) D. W. Griffith, M. L. Bender, *Adv. Catal.* **23** (1973) 209; b) W. Saenger, *Angew. Chem.* **92** (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 344; c) Diederich et al. haben mehrfach die allgemeine Rolle kohäsiver Kräfte bei der Bildung apolarer Komplexe hervorgehoben: D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (1990) 339, zit. Lit.

- [8] Siehe beispielsweise C. L. Brooks, M. Karplus, *Methods Enzymol.* **127** (1986) 369.

Synthese, Struktur und Catalase-artige Wirkung eines neuartigen Oxo-verbrückten, vierkernigen Mangankomplexes mit kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen

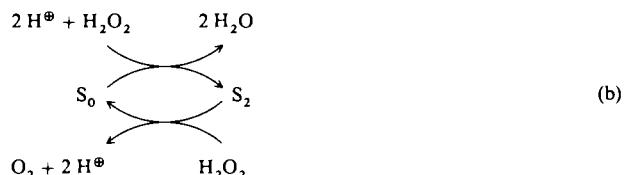
Von Robert T. Stibrany und Sergiu M. Gorun*

Professor Stephen J. Lippard zum 50. Geburtstag gewidmet

Vierkernige Mangankomplexe sind wegen ihrer Bedeutung für das katalytische Zentrum bei der photosynthetischen Wasserspaltung von grünen Pflanzen und Cyanobakterien Gegenstand intensiver Untersuchungen^[1]. Eine Mn₄-Gruppe ist für die Kupplung von zwei Wassermolekülen und die Freisetzung von molekularem Sauerstoff [Gl. (a)] im Photosystem II (PSII)^[2] von essentieller Bedeutung.



Während dieses Prozesses durchläuft die Mn₄-Einheit fünf Oxidationsstufen, S₀ bis S₄, wobei S₀ den am stärksten reduzierten Zustand benennt^[3], in dem ein Mn^{II}- und drei Mn^{III}-Zentren vorliegen^[1]. Ergebnisse aus EXAFS- und EPR-Untersuchungen legen für die Mn-Ionen eine Umgebung aus Sauerstoff-Donoratomen nahe^[1,2]. Die Metallatome sollten über Oxo-, Hydroxo- oder Alkoxygruppen verbrückt sein. Zwei Hydroxogruppen – aus diesen entsteht durch Deprotonierung und Kupplung O₂ – wurden für den S₀-Zustand postuliert^[4]. Für den Reaktionsablauf ist auch die Anwesenheit von Calcium-Ionen notwendig, ihre Funktion ist jedoch noch nicht verstanden^[5]. Interessanterweise kann das PSII-Reaktionszentrum im Dunkeln aus H₂O₂ Sauerstoff entwickeln, ein Prozeß, für den die Einbeziehung des S₀- und des S₂-Zustandes vermutet wird [Gl. (b)]^[6].



Trotz vieler Bemühungen existiert keine strukturell charakterisierte Modellsubstanz für den S₀-Zustand^[1c, 7]. Darüber hinaus sind vierkernige Mangankomplexe, die obendrein noch ein oder mehrere biologisch wichtige Calcium-Ionen enthalten, nicht bekannt. Nach unserer Kenntnis wur-

[*] Dr. S. M. Gorun, R. T. Stibrany
Exxon Research & Engineering Company
Corporate Research Science Laboratories
Annandale, NJ 08801 (USA)