

Aufklärung von Peroxyl-Radikalreaktionen in wässriger Lösung mit strahlenchemischen Techniken

Von Clemens von Sonntag * und Heinz-Peter Schuchmann

Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

Immer wenn es zur Bildung von Radikalen kommt, sei es thermisch, durch UV- und ionisierende Strahlen oder in Redoxreaktionen, werden sie in Gegenwart von Sauerstoff rasch in die entsprechenden Peroxyl-Radikale überführt. Nicht nur in aquatischen Systemen wie den Flüssen, Seen und Meeren, sondern auch in der lebenden Zelle sowie in der Atmosphäre in beträchtlichem Ausmaß (in Wassertröpfchen) laufen Peroxyl-Radikalreaktionen in wässriger Umgebung ab. Die Peroxyl-Radikalchemie in diesem Medium unterscheidet sich häufig sehr von der in der Gasphase oder in organischen Lösungsmitteln. Trotz der großen Bedeutung dieser Reaktionen auch in der Medizin, beispielsweise bei der Strahlentherapie des Krebses und der Ischämie, liegen vergleichsweise wenige Untersuchungen über Peroxyl-Radikalreaktionen in wässrigem Medium vor. Für derartige Untersuchungen liefern uns jedoch strahlenchemische Techniken, z. B. die Pulsradiolyse, die besten Handwerkszeuge. So überrascht es nicht, daß der überwiegende Teil der Kenntnisse auf diesem Gebiet mit strahlenchemischen Methoden gewonnen wurde. Die Strahlenchemie des Wassers kann so gelenkt werden, daß im wesentlichen $\cdot\text{OH}$ -Radikale entstehen (Ausbeute ca. 90 %), die mit Substraten zu Substrat-Radikalen und in Gegenwart von Sauerstoff zu den entsprechenden Substratperoxyxyl-Radikalen reagieren. Auch kann man die experimentellen Bedingungen so wählen, daß ausschließlich $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot$ -Radikale gebildet werden, die dann mit Substraten zur Reaktion gebracht werden können. Dies erlaubt somit auch einen Zugang zu diesen in biologischen Systemen so wichtigen Intermediaten. Durch eine detaillierte Produktanalyse und kinetische Untersuchungen mit Pulsradiolyse wurde die Chemie einer Reihe von Peroxyl-Radikalen aufgeklärt, so daß jetzt ausreichend Material vorliegt, um die Vielfalt der mit strahlenchemischen Methoden untersuchten Peroxyl-Radikalreaktionen zusammenfassend darstellen zu können. Nach einer etwas generelleren Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der Peroxyl-Radikale und ihre unimolekularen und bimolekularen Reaktionen wird auf ausgewählte Vertreter verschiedener Verbindungsklassen eingegangen. Wegen der großen biologischen Bedeutung der radikalinduzierten DNA-Schädigung wird auch dieses Gebiet kurz gestreift.

1. Einleitung

Peroxyl-Radikale spielen eine große Rolle in vielen natürlichen Prozessen, da fast alle freien Radikale, die thermisch, photochemisch, durch ionisierende Strahlung oder im Verlauf von Oxidationsprozessen entstehen, rasch mit dem allgegenwärtigen Sauerstoff zu den entsprechenden Peroxyl-Radikalen reagieren. Außerdem finden viele lebenswichtige Prozesse in wässrigem Medium statt, besteht doch die lebende Zelle zu etwa 70 % aus Wasser. Um so überraschender ist es, daß die Chemie freier Radikale ganz überwiegend unter den künstlichen Bedingungen der Sauerstoff-Freiheit und die Peroxyl-Radikalreaktionen fast nur in organischen Lösungsmitteln^[1-3] untersucht wurden. Uns wurde vor einigen Jahren diese Kenntnislücke bewußt, als wir uns mit den radikalinduzierten Schäden der DNA, ausgelöst durch ionisierende Strahlung, zu beschäftigen begannen. Die Abtötung der Zelle, der in der Strahlentherapie des Krebses erwünschte Effekt, wird beispielsweise durch Sauerstoff potenziert^[4-8]. Das heißt, daß Peroxyl-Radikale bei den durch die ionisierende Strahlung in lebenden Organismen ausgelösten Prozessen eine ganz entscheidende Rolle spielen müssen.

In zunehmendem Maße werden manche Krankheiten, selbst das Altern, auf Peroxyl-Radikalreaktionen zurückge-

föhrt; zumindest sollen sie dazu beitragen^[9]. Insbesondere gilt dies für die Folgen der Ischämie^[10], bei der sich nach Sauerstoffverarmung durch einen Gefäßverschluß infolge des anaeroben Zellstoffwechsels ein hohes reduktives Potential aufbaut. Werden die Zellen nach Entfernen des Verschlusses reoxyginiert, so bildet sich durch Elektronentransfer das Superoxid-Radikal anion O_2^\cdot in physiologisch gesehen so hohem Ausmaß, daß die Zellen durch seine Folgeprodukte (vor allem das $\cdot\text{OH}$ -Radikal) geschädigt werden. Die Schädigung tritt sowohl an der DNA auf als auch an den durch die radikalische Oxidation der in den Zellmembranen enthaltenen Lipide^[10]. Bei entzündlichen Prozessen ist dieses kleinste aller Peroxyl-Radikale ebenfalls wichtig^[10], und bei der Bildung der unterchlorigen Säure, einem Kampfstoff der Zellen unseres Immunsystems, ist das O_2^\cdot -Radikal eine wichtige Zwischenstufe^[10-12].

In der Tat ist unsere biologische Existenz ein sehr fein eingespielter Kompromiß. Wir benötigen einerseits den Sauerstoff zum Leben, doch ist er andererseits schon in fünffacher Konzentration (reiner Sauerstoff anstelle von Luft) lebensfeindlich^[10]. So sterben Versuchstiere in reinem Sauerstoff nach wenigen Tagen – an den nicht mehr kompensierbaren Schäden, die Peroxyl-Radikalreaktionen auslösten^[13].

Auch bei manchen Erscheinungsformen der Waldschäden werden Reaktionen des O_2^\cdot -Radikals als Mitursache (nach Vorschädigung durch andere Agenzen) angenommen^[10]. Die in pflanzlichen Zellen anzutreffenden phenolischen Ver-

[*] Prof. Dr. C. von Sonntag, Dr. H.-P. Schuchmann
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim an der Ruhr

bindungen, besonders das α -Tocopherol, haben eine antioxidative Funktion, was auch für die Ascorbinsäure und das Glutathion gilt^[10, 14]. Diese Antioxidantien finden sich auch in tierischen Zellen.

Auch im Bereich unserer Umwelt spielen Peroxyl-Radikale eine wichtige Rolle. Oft steht am Anfang vieler Prozesse ein photochemischer Schritt oder $\cdot\text{OH}$ -Radikale, wie etwa bei Reaktionen in der Atmosphäre^[15] (in wäßriger Phase: Wolken, Nebel, Niederschlag), die zunehmendes Interesse finden^[16, 17]. In Oberflächenwässern kann die durch die UV-Komponente des Sonnenlichts induzierte Nitratphotolyse, die unter anderem zu $\cdot\text{OH}$ -Radikalen führt, einen Beitrag zur Selbstreinigung leisten, eine Reaktionskette, die natürlich wieder über Peroxyl-Radikale verläuft^[18].

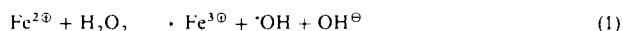
Bei der Ozonbehandlung von Trinkwasser entstehen $\cdot\text{OH}$ -Radikale^[19, 20], die die organischen Inhaltsstoffe angreifen. $\cdot\text{OH}$ -Radikale bilden sich auch beim Einsatz von Ultraschall, bei dessen Einwirkung sich im Wasser vorübergehend mikroskopisch kleine Blasen bilden (Kavitation), die wieder kollabieren, wobei punktuell hohe Temperaturen (ca. 4000 K) erzeugt werden, was zur Spaltung von Wassermolekülen in $\text{H}^{\cdot}\text{-Atome}$ und $\cdot\text{OH}$ -Radikale führt^[21, 22].

Auch strahlenchemisch werden in wäßriger Lösung die meisten organischen Radikale durch Angriff von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen gebildet, die danach weiter zu Peroxyl-Radikalen reagieren.

2. Strahlenchemische Erzeugung von Peroxyl-Radikalen

Konventionell sind Peroxyl-Radikale in wäßriger Lösung oft durch die Fenton-Reaktion erzeugt worden^[23, 24]. Dabei reagieren Fe^{2+} - oder Ti^{3+} -Ionen mit H_2O_2 zu $\cdot\text{OH}$ -Radikalen, die ihrerseits mit Substraten (RH) durch H-Abstraktion oder durch Addition an eine C–C-Doppelbindung zu Sub-

strat-Radikalen reagieren (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der $\cdot\text{OH}$ -Radikale sind in^[25] zusammengestellt und, wenn nicht anders angegeben, dieser Quelle entnommen). In Gegenwart von O_2 werden die Substrat-Radikale in die korrespondierenden Peroxyl-Radikale überführt [Reaktionen (1)–(3)]. Diese einfache, in jedem Labor leicht durch-



zuführende Reaktion hat jedoch eine Reihe von Nachteilen. Die Produktanalyse ist häufig schwierig, da neben dem Substrat (im Überschuß) noch Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 und oft auch Zusätze wie EDTA anwesend sind. Gravierender ist jedoch, daß Fe^{2+} , Fe^{3+} und H_2O_2 auch mit intermediär gebildeten Radikalen und reaktiven Produkten reagieren können, häufig in undurchsichtiger Weise. Darüber hinaus reagieren $\cdot\text{OH}$ -Radikale mit H_2O_2 zu $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -Radikalen [Reaktion (4), $k_4 = 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$], die dann ihrerseits in das Reaktionsgeschehen eingreifen können. So können sich sehr un-



terschiedliche Produkte bilden, je nachdem ob das Fenton-Reagens oder die „sauber“ strahlenchemisch erzeugten $\cdot\text{OH}$ -Radikale eingesetzt werden^[26, 27]. Ein weiterer Nachteil des Fenton-Reagens ist, daß kinetische Untersuchungen nur im Ausnahmefall möglich sind.

Durch eine blitzphotolytische Spaltung von H_2O_2 entstehen ebenfalls $\cdot\text{OH}$ -Radikale [Reaktion (5)]. Diese Reaktion



hat jedoch den Nachteil, daß der Absorptionskoeffizient von H_2O_2 nur sehr gering ist (z.B. bei 254 nm nur



Clemens von Sonntag, geboren 1936 in Stuttgart, studierte Chemie in Heidelberg, Wien und Karlsruhe (Promotion 1964 am Kernforschungszentrum Karlsruhe). Nach einer Postdoktorandenzeit an der Universität Leeds, England, wurde er Gruppenleiter am Institut für Strahlenchemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe. 1970 habilitierte er sich an der Universität Karlsruhe und wurde 1977 zum außerplanmäßigen Professor ernannt. Ab 1970 war Clemens von Sonntag Gruppenleiter am Max-Planck-Institut (MPI) für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, heute MPI für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr. 1984 erhielt er die Weiss-Medaille der Association for Radiation Research für seine Untersuchungen zur Strahlenchemie der DNA. Die Strahlenchemie biologisch relevanter Verbindungen und die Photochemie, insbesondere im Vakuum-UV, bilden Schwerpunkte seines Interesses.



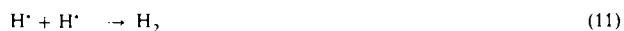
Heinz-Peter Schuchmann, geboren 1937 in Darmstadt, studierte Chemie in Darmstadt und Ottawa, Kanada (Promotion 1970 in Ottawa auf dem Gebiet der Gaskinetik). Seit 1971 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr. Die Strahlenchemie wäßriger Lösungen sowie die Photochemie im fernen UV stehen im Mittelpunkt seines Interesses.

20 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹), d. h. daß hohe H₂O₂-Konzentrationen nötig sind, um genügend UV-Licht zu absorbieren. Daraus folgt aber, daß Reaktion (4) an Bedeutung gewinnen kann, d. h. sich noch andere Produkte bilden können. Problematisch ist die Photolyse auch bei UV-absorbierenden Substraten, die dann wie ein innerer Filter H₂O₂ gegen Zersetzung schützen. Sollen jedoch (in Abwesenheit von H₂O₂) aus UV-empfindlichen Substraten Radikale erzeugt werden, treten bei einer Laseranregung neben der substratspezifischen Photochemie noch weitere Probleme auf. In wäßriger Lösung ist das Ionisierungspotential um etwa 3 eV niedriger als das in der Gasphase^[28, 29], so daß die Photoionisierung als biphotonischer Prozeß eine große Bedeutung gewinnt. Will man die Peroxyl-Radikalreaktionen kinetisch mit spektroskopischen Methoden auswerten, stören diese Radikalkationen, die häufig nicht oder nur sehr langsam mit Sauerstoff reagieren.

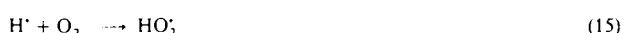
Diese Ausführungen lassen erwarten, daß die strahlenchemische Erzeugung von Radikalen der Fenton-Reaktion und der photolytischen Methode in vielen Punkten überlegen ist. In einem typischen strahlenchemischen Experiment^[17, 30–34] werden verdünnte wäßrige Lösungen eines Substrates ([Substrat] ≈ 10⁻³ mol dm⁻³) mit ⁶⁰Co- γ -Strahlen oder energiereichen Elektronen aus einem Elektronenbeschleuniger bestrahlt. Dabei wird die Strahlenenergie praktisch ausschließlich vom Lösungsmittel Wasser absorbiert. Im Gegensatz zur Radiolyse organischer Lösungsmittel liefert das Wasser nur wenige und zudem äußerst reaktive radikalische Intermediäre, die im allgemeinen rasch mit den Substraten reagieren. Dadurch werden kinetische Untersuchungen bis in den Submikrosekundenbereich möglich (Pulsradiolyse). Ein weiterer Vorteil von Wasser als Lösungsmittel ist, daß es von organischen Radikalen nicht angegriffen wird. Seine Strahlenchemie ist einfach: durch Ionisierung und elektronische Anregung entstehen als primäre Radikale nur solvatisierte Elektronen e_{aq}[⊖], ·OH-Radikale und H⁺-Atome^[35] [Reaktionen (6)–(10)]. Daneben werden in Zentren hoher Radikaldichte



dichte (englisch „spur“) noch geringe Mengen an H₂ und H₂O₂ gebildet [Reaktionen (11)–(13)]. In Gegenwart von O₂ reagieren diesolvatisierten Elektronen und die H⁺-Atome

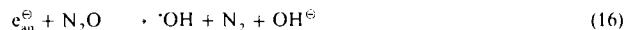


schnell mit diesem zu O₂[⊖]/HO₂[·]-Radikalen [Reaktionen (14) und (15)]. k₁₄ = 1.9 × 10¹⁰, k₁₅ = 2.1 × 10¹⁰ dm³ mol⁻¹ s⁻¹.



die miteinander im Gleichgewicht stehen [pK_a(HO₂[·]) = 4.8]^[36].

Die ·OH-Radikale reagieren nicht mit O₂, sondern, wie oben schon angedeutet, im allgemeinen sehr rasch mit zugesetzten organischen Substraten. Die Reaktion der H⁺-Atome und in vielen Fällen auch der solvatisierten Elektronen mit organischen Substraten ist weniger schnell (siehe^[25]). So erhält man in O₂-gesättigter Lösung unter Berücksichtigung der Reaktionen (14) und (15) ungefähr gleiche Mengen an organischen Peroxyl-Radikalen und HO₂[·]/O₂[⊖]-Radikalen. Dieser hohe Anteil an HO₂[·]/O₂[⊖]-Radikalen kann wünschenswert sein, wenn man die Reaktionen von RO₂[·]-Radikalen mit HO₂[·]/O₂[⊖] untersuchen will. Häufig liegt darin jedoch nicht das primäre Interesse. Um nun auch aus den solvatisierten Elektronen ·OH-Radikale zu bilden, nutzt man die rasche Reaktion der solvatisierten Elektronen mit N₂O [Reaktion



(16), k₁₆ = 9.8 × 10⁹ dm³ mol⁻¹ s⁻¹]. Aufgrund der sehr viel höheren Löslichkeit von N₂O (2.4 × 10⁻² mol dm⁻³ bei 1 atm) verglichen mit O₂ (1.3 × 10⁻³ mol dm⁻³) in Wasser ist die Umwandlung von e_{aq}[⊖] in ·OH-Radikale bei Verwendung eines 4:1-Gemisches dieser Gase praktisch vollständig, und Reaktion (14) darf vernachlässigt werden. Das System besteht nun zu etwa 90% aus ·OH-Radikalen und nur zu etwa 10% aus HO₂[·]/O₂[⊖]-Radikalen.

Es wird gezeigt werden (Abschnitt 5.1), daß eine Reihe von Peroxyl-Radikalen HO₂[·]/O₂[⊖] abspalten. Bei der Reaktion des CO₂[⊖]-Radikals mit O₂ ist diese Eliminierung rasch und quantitativ, so daß mit dem Formiat/N₂O/O₂-System 100% HO₂[·]/O₂[⊖]-Radikale erzeugt werden können [Reaktionen (17) und (18)]^[37]. Durch geeignete experimentelle Bedingun-



gen können die so erzeugten HO₂[·]/O₂[⊖]-Radikale mit organischen und anorganischen Substraten in übersichtlicher Weise zur Reaktion gebracht werden. Konventionell werden HO₂[·]/O₂[⊖]-Radikale enzymatisch durch Einwirkung von Xanthinoxidase auf Xanthin in Gegenwart von Sauerstoff hergestellt^[38, 39]. Notwendigerweise entstehen in diesem System neben HO₂[·]/O₂[⊖] auch andere reaktionsfreudige Intermediäre, deren Natur weit weniger gut untersucht ist als das strahlenchemische System. Daher kann die Verwendung des Xanthin/Xanthinoxidase-Systems unter Umständen eine nicht existierende, hohe HO₂[·]/O₂[⊖]-Reaktivität vortäuschen (vgl. [40] mit [41, 42]).

Die G-Werte^[*] der Primärradikale sind bekannt (G(·OH) = 2.9 × 10⁻⁷ mol J⁻¹; G(e_{aq}[⊖]) = 2.9 × 10⁻⁷; G(H⁺) = 0.6 × 10⁻⁷; G(H₂) = 0.45 × 10⁻⁷; G(H₂O₂) = 0.8 × 10⁻⁷ mol J⁻¹). Die Dosisleistung [Dosisseinheit 1 Gray (Gy) = 1 J kg⁻¹] einer Strahlenquelle kann äußerst einfach und rasch bestimmt werden^[30] (im Falle einer ⁶⁰Co- γ -Quelle ist das prinzipiell nur ein einziges Mal nötig, da die Zerfallskonstante des Nuclids bekannt ist). Da aus Dosisleistung und Bestrahlungszeit die erreichten Ausbeuten an Primärradikalen und damit

[*] Der G-Wert ist ein Maß für die strahlenchemische Ausbeute. Er wurde ursprünglich definiert als die Zahl der gebildeten (verbrauchten) Moleküle pro 100 eV absorbiert Energie. Da eV keine SI-Einheit ist, wird der G-Wert neuerdings in Einheiten von mol J⁻¹ angegeben. Dabci entspricht 1 Molekül pro 100 eV einem Wert von 1.036 × 10⁻⁷ mol J⁻¹. In der älteren Literatur sind die G-Werte stets in Einheiten von Moleküle/100 eV angegeben; in dieser Arbeit werden die neuen SI-Einheiten benutzt.

auch an primär gebildeten Peroxyl-Radikalen bekannt sind, können nach der Produktanalyse Materialbilanzen aufgestellt werden. Neben der Bildung der Produkte kann auch der Verbrauch an Sauerstoff gemessen werden. Aus den so erhaltenen Daten ergibt sich eine wichtige Information: a) Unterschreitet in $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ -gesättigten Lösungen (bei Beachtung der Stöchiometrie) $G(\text{Produkte})$ den G -Wert der Primäralkalivorstufen ($\text{G}'\text{OH} + \text{H}' \approx 6 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$), so sind nicht alle Produkte erfaßt worden; b) übersteigt $G(\text{Produkte})$ diesen Wert wesentlich, so liegt eine Radikalkettenreaktion vor.

Mit der Methode der Pulsradiolyse ist es möglich, die Strahlenenergie in Zeiten $< 1 \mu\text{s}$ abzugeben. Oft sind die zu den Peroxyl-Radikalen führenden Reaktionen (2), (3), (5)-(15) nahezu diffusionskontrolliert ($k \geq 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), so daß bei Sauerstoffkonzentrationen von $\geq 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ die organischen Peroxyl-Radikale bereits innerhalb von 2 bis 3 Mikrosekunden gebildet sind. Mehrere Methoden stehen zur Verfügung, die Kinetik der nachfolgenden Peroxyl-Radikalreaktionen zu verfolgen. In manchen Fällen eignet sich hierfür die UV/VIS-Spektroskopie. Meistens haben Peroxyl-Radikale jedoch keine sehr charakteristischen Absorptionspektren, sondern typischerweise breite Absorptionen bei $\lambda < 300 \text{ nm}$ ^[43]. Indessen können aber die aus ihnen entstehenden Verbindungen charakteristische Spektren zeigen.

Viele Peroxyl-Radikale sind ungeladen, gehen aber in unimolekularen und bimolekularen Prozessen in geladene Produkte über; so führt z. B. die Eliminierung von HO_2^\cdot zu H^\oplus und O_2^\ominus . Da diese Reaktionen mit einer Änderung der Leitfähigkeit verknüpft sind, kann ihre Kinetik konduktometrisch verfolgt werden. Der Meßbereich erstreckt sich vom Submikrosekunden- bis in den Minutenbereich, d. h. über mehr als acht Zeitdekaden^[44]. Bei der Bildung von Säuren ist das Leitfähigkeitssignal im schwach sauren positiv (Zunahme der Leitfähigkeit durch zusätzliches $\text{H}^\oplus + \text{A}^\ominus$), im Alkalischen jedoch negativ (Ersatz von OH^\ominus durch A^\ominus wegen der Neutralisation von OH^\ominus durch H^\oplus ; die Äquivalentleitfähigkeit von OH^\ominus , $\lambda^0(\text{OH}^\ominus) = 180$, ist größer als die anderer Monoanionen, $\lambda^0(\text{A}^\ominus) \approx 40 - 60 \text{ dm}^3 \text{ val}^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In dem Maße, in dem beim Unterschreiten des pK_a die Dissoziation zurückgedrängt wird, nimmt auch der Leitfähigkeitszuwachs ab.

Bei der Untersuchung von Polymeren in Lösung kann die Pulsradiolyseapparatur mit einem Lichtstreuemeßgerät^[45], möglichst einem Laser-Kleinwinkel-Lichtstreuemeßgerät^[46, 47], gekoppelt werden, um die Peroxyl-radikalinduzierte Veränderung (Erniedrigung) des Molekulargewichts kinetisch aufzulösen. Bei geladenen Polymeren, beispielsweise Polynukleotiden, einzelsträngiger DNA oder Hyaluronsäure, kann die Strangbruchbildung auch anhand einer Leitfähigkeitsänderung verfolgt werden^[48]. In diesen Polyanionen sind aufgrund der hohen Ladungsdichte eine große Zahl von Gegenionen am Polymer kondensiert und tragen somit nicht zur Leitfähigkeit bei. Bilden sich nun Strangbrüche, wird die Ladungsdichte in der Nähe der Bruchstellen erniedrigt, und die Gegenionen werden freigesetzt. Fungiert z. B. Na^\oplus als Gegenion, wird infolge der Strangbruchbildung (im Gegensatz zur Bildung von Säuren) sowohl im Sauren als auch im Alkalischen eine Leitfähigkeitserhöhung beobachtet.

Die strahlenchemischen Methoden sind also mit zwei komplementären Analyseverfahren verbunden: der quantitativen Produktanalyse und der Auswertung von kinetischen Daten.

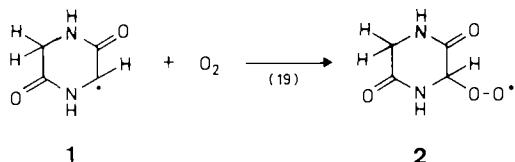
Auf einen weiteren Vorteil der strahlenchemischen Methode soll hier hingewiesen werden. Die Anwendung der $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Radiolyse und, in einem ganz anderen Dosisleistungsbereich, die Anwendung der Pulsradiolyse erlaubt es, die Dosisleistung um mehrere Größenordnungen zu variieren. Das ist für die Untersuchung von Kettenreaktionen wichtig und kann auch Hinweise liefern, ob gewisse Radikale zugleich in Reaktionen erster und zweiter Ordnung (in Radikalen) eingehen, und welche Produkte die verschiedenen Wege liefern. Der Einfluß der Temperatur auf das Reaktionsgeschehen läßt sich im Lösungsmittel Wasser im Bereich von 0 bis 80 °C relativ leicht bestimmen, doch auch bei höheren Temperaturen ist dies, zwar mit einem Aufwand, mit Druckzellen^[49, 50] möglich. Allerdings wurden Druckzellen bisher kaum eingesetzt.

Nachdem die Vorteile der strahlenchemischen Methoden zur Untersuchung von Peroxyl-Radikalreaktionen aufgezeigt sind, muß auch auf die Grenzen hingewiesen werden. Im allgemeinen können diese Untersuchungen nur in verdünnten Lösungen (typischerweise $\leq 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) durchgeführt werden, da nur dann gewährleistet ist, daß die Umwandlung der solvatisierten Elektronen nach Sättigung mit N_2O in OH -Radikale oder durch O_2 in O_2^\ominus quantitativ ist. Bei höheren Substratkonzentrationen reagiert oft das Elektron mit dem Substrat. Bei Substratkonzentrationen $\geq 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ wird zudem die *direkte* Absorption der ionisierenden Strahlung durch die Substrate merklich (ungefähr proportional zu ihrem Gewichtsanteil), und im molaren Bereich wird die Bildung von Produkten aus dieser Quelle so deutlich, daß eine gesicherte Interpretation der Daten nicht mehr möglich ist. Das bedeutet aber, daß wichtige Prozesse, die aufgrund ihrer kleinen Geschwindigkeitskonstanten erst bei Substratkonzentrationen im molaren Bereich gut meßbar werden, d. h. bei 1000fach höheren Konzentrationen, mit der Methode der Strahlenchemie nicht oder nur sehr eingeschränkt untersucht werden können. Dazu gehört das weite und wichtige Feld der Autoxidationsreaktionen (H-Transferreaktionen und intermolekulare Addition von Peroxyl-Radikalen an Doppelbindungen), die deshalb in dieser Übersicht weitgehend ausgeklammert werden. Auch auf Folgereaktionen von Oxidationsprozessen, zu deren Aufklärung strahlenchemische Untersuchungen (bisher) noch keinen Beitrag geleistet haben, wird nicht eingegangen. Vielmehr ist es das Ziel dieser Arbeit, den Leser mit den Möglichkeiten der strahlenchemischen Methode und den bisher erhaltenen Resultaten vertraut zu machen. Eine darüber hinausgehende allgemeine Darstellung der Peroxyl-Radikalchemie würde den gegebenen Rahmen sprengen.

3. Peroxyl-Radikale: Bildung und Eigenschaften

3.1. Bildung von Peroxyl-Radikalen, Reversibilität der O_2 -Addition

Die durch OH -Radikalangriff erzeugten Radikale haben häufig hohe Absorptionskoeffizienten im UV/VIS-Bereich, während die aus ihnen gebildeten Peroxyl-Radikale bei diesen Wellenlängen nicht oder nur schwach absorbieren^[43]. Ein typisches Beispiel ist das Radikal 1, das bei der Reaktion von Glycinanhydrid mit OH -Radikalen mit praktisch hundertprozentiger Ausbeute entsteht (siehe auch Abschnitt 6.3).



Sein charakteristisches UV/VIS-Spektrum zeigt zwei deutliche Maxima bei 270 und 260 nm (Abb. 1). Das nach Reaktion (19) resultierende Peroxyl-Radikal **2** absorbiert bei diesen Wellenlängen kaum. Trägt man die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung des Zerfalls von **1** als Funktion der O_2 -Konzentration auf, so erhält man eine Gerade (Einschub in Abbildung 1), deren Steigung die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante liefert ($k_{19} = 2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[51].

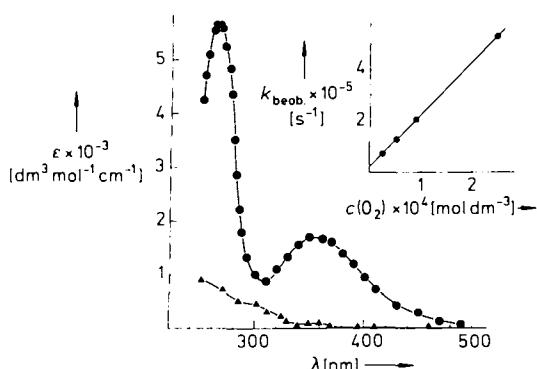
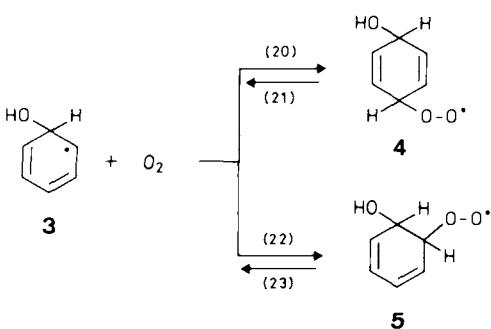


Abb. 1. Pulsradiolyse von Glycinanhydrid in wäßriger Lösung[51] ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 6,5). (●) UV/VIS-Spektrum des Glycinanhydrid-Radikals **1** 6,5 μs nach dem Puls (N_2O -Sättigung). (▲) Spektrum des Glycinanhydridperoxy-Radikals **2** 15 μs nach dem Puls (N_2O/O_2 -4:1-Sättigung). Einschub: beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{19} des Zerfalls des Glycinanhydrid-Radikals **1** als Funktion der Sauerstoffkonzentration, gemessen bei 360 nm.

Aus solchen Experimenten sind Geschwindigkeitskonstanten für eine Vielzahl von Reaktionen von Radikalen mit O_2 bestimmt worden (eine Übersicht gibt^[43]). Häufig haben diese Geschwindigkeitskonstanten Werte in der Nähe von $2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d. h. die Reaktionen sind nahezu diffusionskontrolliert, und die Peroxyl-Radikalbildung ist nahezu irreversibel^[52]. Jedoch gibt es auch Fälle, bei denen die Peroxyl-Radikalbildung schon bei Raumtemperatur merklich reversibel ist^[53]. Für das Hydroxycyclohexadienyl-Radikal **3**, das bei der Reaktion von Benzol mit $\cdot OH$ -Radikalen entsteht, wird für die Gasphase eine solche Reversibilität schon seit längerem diskutiert^[15]. Daß diese auch in wäßrigen Lösungen möglich ist, konnte kürzlich gezeigt werden^[54].



In Abbildung 2 (rechte Skala) ist das Spektrum des Hydroxycyclohexadienyl-Radikals **3** dargestellt mit einem ausgeprägten Maximum bei 310 nm. In Anwesenheit von O_2 nimmt diese Absorption rasch ab ($k_{20/22} = 3.1 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), verschwindet jedoch nicht vollständig. Es verbleibt zunächst eine von der Konzentration des Sauerstoffs abhängige starke Restabsorption, die ab etwa 30 μs nur noch sehr langsam abnimmt (Abbildung 2). Eine kineti-

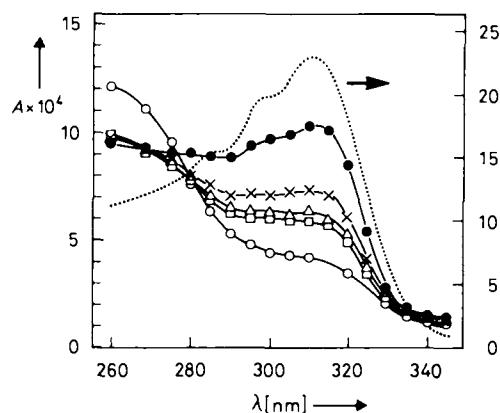
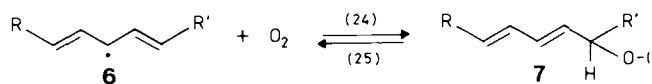


Abb. 2. Pulsradiolyse von Benzol in wäßriger Lösung[54] ($2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Rechte Skala: (---) Absorption 2 μs nach dem Puls (N_2O -Sättigung). Linke Skala: (●) 10 μs , (×) 20 μs , (Δ) 30 μs , (◻) 40 μs und (○) 170 μs nach dem Puls (N_2O/O_2 -4:1-Sättigung).

sche Auswertung der Daten ergibt für die Rückspaltung einen Wert von $k_{21/23} = 1.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Es liegen gute Hinweise vor, daß das Peroxyl-Radikal mit Struktur **4** bei weitem dominiert und **5** nur zu einem kleinen Anteil am Gleichgewicht beteiligt ist^[54]. Das ist insofern überraschend, als im Fall der offenkettigen Pentadienyl-Radikale **6** aus ungesättigten Fettsäuren, die in Gegenwart von O_2 ebenfalls im Gleichgewicht mit ihren Peroxyl-Radikalen stehen [Reaktionen (24) und (25)]^[55, 56], die Konjugation der Doppelbindungen angestrebt wird. Es wird also bevorzugt das Peroxyl-Radikal **7**



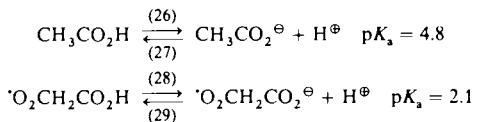
gebildet und zentrale Peroxyl-Radikale mit isolierten Doppelbindungen scheinen keine Rolle zu spielen^[57]. Wenn sich in einem Hydroxycyclohexadienyl-Radikal noch eine stark elektronenziehende Gruppe befindet (wie z. B. bei den $\cdot OH$ -Addukten von Benzonitril) kann eine Peroxyl-Radikalbildung nicht mehr nachgewiesen werden, möglicherweise wegen einer nun sehr raschen Rückspaltung^[58].

Weitere Beispiele für eine bereits bei Raumtemperatur reversible Sauerstoffaddition bieten Benzyl-^[59] und Thiyl-Radikale^{[*][60]}. Hingegen wird bei weniger stark labilierten Peroxyl-Radikalen, wie z. B. dem Allylperoxyl-Radikal^[61] oder dem Trichlormethylperoxyl-Radikal^[62] (Gasphase), erst bei erhöhter Temperatur ein Gleichgewicht gut meßbar.

[*] Thiyl-Radikale werden nach IUPAC als Thio- oder Sulfanyl-Radikale bezeichnet.

3.2. Taft-Konstante σ^* , Dipolmoment und Spinverteilung der Peroxyl-Radikalgruppe

In wäßriger Lösung ist der Ladungszustand einer der Peroxyl-Radikalfunktion benachbarten HO- oder HRN-Gruppe von großer Bedeutung, da er die Geschwindigkeit einer $\text{HO}_2/\text{O}_2^\ominus$ -Eliminierung stark beeinflußt (siehe Abschnitt 5.1). Die Acidität (pK_a -Wert) dieser Nachbargruppen läßt sich bei Kenntnis der Taft-Konstanten σ^* der Peroxyl-Radikalgruppe für viele Peroxyl-Radikale aus den Inkrementen berechnen^[63]. Diese Konstante konnte für das Essigsäure-Gleichgewicht pulsradiolytisch bestimmt werden. Der pK_a -Wert des Peroxyl-Radikals von Essigsäure liegt bei 2.1 [Gleichgewicht (28/29)]^[64], d. h. ist beträchtlich niedriger als der der Essigsäure selbst [Gleichgewicht (26/27)], $pK_a = 4.8$.



Daraus errechnet sich für $-\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ ein σ^* -Wert von 1.55, wobei dieser höher ist als die σ^* -Werte für $-\text{CH}_2\text{F}$ (1.10) und $-\text{CH}_2\text{CN}$ (1.30). Somit sitzt die Peroxyl-Radikalgruppe ein stark elektronenziehender Substituent. Ein σ^* -Wert von 1.55 für $-\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ entspricht einem σ^* -Wert von 3.88 für das $-\text{O}_2$ -Inkrement. Tatsächlich stimmen die mit diesem Inkrement berechneten pK_a -Werte der Peroxyl-Radikale von Malonsäure und Glycinanhydrid gut mit den experimentell gefundenen Werten überein^[65]. Dem hohen σ^* -Wert der $-\text{O}_2\text{CH}_2$ -Gruppe entsprechend haben Alkyperoxyl-Radikale ein hohes Dipolmoment^[66]. Es wurde ein Wert von $\mu = 2.6$ Debye abgeschätzt^[67].

Über die Spinverteilung in Peroxyl-Radikalen liegen keine Daten aus Experimenten in wäßriger Lösung vor, doch aus anderen Messungen weiß man, daß die Spindichte nicht auf das terminale Sauerstoffatom allein konzentriert ist, sondern sich auch ein beträchtlicher Anteil auf dem inneren Sauerstoffatom befindet^[67–70]. Das gilt auch für Thiylperoxyl-Radikale RSO^\bullet ^[71].

3.3. Redox- und H-Transferreaktionen von Peroxyl-Radikalen

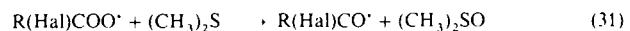
Peroxyl-Radikale haben im allgemeinen oxidierende Eigenschaften. So reagieren sie mit guten Elektronendonoren wie *N,N',N',N'*-Tetramethylphenylenediamin (TMPD) oder Ascorbinsäure rasch unter Elektronentransfer [Reaktion (30)]^[43, 72–79]. Elektronenziehende Substituenten am Peroxyl-Radikal beschleunigen den Elektronentransfer, so daß $\text{CCl}_3\text{O}_2^\bullet$ ^[79] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ ^[77] von TMPD schon praktisch diffusionskontrolliert reduziert werden.



Das Redoxpotential des $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ -Radikals wurde auf 0.6–0.7 V abgeschätzt; $\text{CCl}_3\text{O}_2^\bullet$ muß ein Redoxpotential oberhalb von 1.0 V haben^[75]. Die lebende Zelle enthält zwei wichtige Antioxidantien: die Vitamine C und E. Die aus ihnen durch Oxidation entstehenden wenig reaktiven Radikale haben sehr viel niedrigere Redoxpotentiale als die Peroxyl-Radikale (0.28 und 0.48 V^[76]), so daß diese durch die beiden Vitamine desaktiviert werden können. Dabei befindet

sich das Vitamin C in wäßriger, das Vitamin E dagegen in Lipiddphase, wobei Vitamin E in der Zelle meist in sehr viel kleineren Konzentrationen vorhanden ist als das Vitamin C (in Leberzellen 2×10^{-5} gegenüber 2×10^{-3} mol dm $^{-3}$). *In vitro* wird das durch einen Peroxyl-Radikalangriff entstandene Phenoxyl-Radikal von Vitamin E durch das Vitamin C rasch „repariert“ ($k = 1.6 \times 10^6$ dm 3 mol $^{-1}$ s $^{-1}$)^[80], so daß stets angenommen wurde, daß letzteres auch *in vivo* einen Schutzeffekt auf das Vitamin E ausüben würde. Überraschenderweise ist dies jedoch nicht der Fall^[81].

Halogenierte Peroxyl-Radikale reagieren mit Dimethylsulfid zwar unter Elektronenübertragung^[82], doch wird daneben auch in beträchtlichem Maße Dimethylsulfoxid gebildet [Reaktionen (31)]^[83]. Die ROO-H -Bindungsenergie



($\Delta H(\text{HOO-H}) = 376 \pm 5$ kJ mol $^{-1}$)^[84] ist vergleichbar mit der C–H-Bindungsenergie von Verbindungen, die nur schwach gebundenen Wasserstoff haben. Aus diesem Grund können Peroxyl-Radikale H-Abstraktionsreaktion eingehen [Reaktion (32)].



Diese Reaktion ist ein Schritt in den bekannten Kettenreaktionen, die bei der Autoxidation von beispielsweise ungesättigten Fettsäuren^[55] und Ethern^[85, 86] eine wichtige Rolle spielen. Die mit steigender Temperatur wachsende Kettenlänge ist auf eine Beschleunigung der Reaktion (32) zurückzuführen. Für wäßrige Systeme sind jedoch kaum Daten publiziert. Dies ist verständlich, da Reaktion (32) im allgemeinen langsam ist und für eine gute kinetische Analyse Substratkonzentrationen im molaren Bereich benötigt werden, drei Größenordnungen höher als für typische strahlenchemische Untersuchungen in wäßrigen Lösungen eingesetzt werden. Daher ist ein Vergleich mit Daten aus Experimenten in organischen Lösungsmitteln (H-Donoren) nicht möglich, doch kann aus den Daten in^[87] für das 2-Methyltetrahydrofuran-System eine Aktivierungsenergie von etwa 55 kJ mol $^{-1}$ abgeschätzt werden. In organischen Lösungsmitteln wurden für eine Reihe von leicht oxidierbaren Verbindungen ganz ähnliche Aktivierungsenergien gefunden^[88]. Die kinetischen Parameter hängen aufgrund der stark polaren Struktur der Peroxyl-Radikale von der Polarität des Mediums ab^[57] und dürften daher nicht unkritisch von der organischen Phase auf wäßrige Lösungen übertragen werden.

Unter den Peroxyl-Radikalen nehmen die $\text{HO}_2/\text{O}_2^\ominus$ -Radikale eine Sonderstellung ein, da sie unter anderem nicht nur oxidierende, sondern, insbesondere O_2^\ominus , auch reduzierende Eigenschaften haben. Auf den Vergleich der O_2^\ominus -Radikalchemie in organischen Lösungsmitteln, die verschieden von derjenigen in wäßrigem Medium ist^[89–91], muß hier aus Platzgründen verzichtet werden.

4. Das $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\ominus$ -System – ein Sonderfall

In wäßriger Lösung gibt es kaum ein Peroxyl-Radikalsystem, in dem $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\ominus$ -Radikale keine Rolle spielen, da viele Peroxyl-Radikale unimolekular unter $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\ominus$ -Bildung zerfallen oder bimolekular zu Folgeprodukten abreagieren.

die diese Radikale liefern. Daher soll vor einer Diskussion der Reaktionen der organischen Peroxyl-Radikale auf die Eigenschaften der $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikale eingegangen werden. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel handelt dieses Gebiet ausführlich ab^[92]; hier sollen nur einige wichtige Aspekte hervorgehoben und einiges dort nicht erwähnte nachgetragen werden.

Das Hydroperoxy-Radikal $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ hat einen pK_a -Wert von 4.8 [Reaktionen (33/34)] (bester Wert^[36], basierend auf einer Reihe strahlenchemischer Untersuchungen^[93–98]). Damit dominiert in neutraler Lösung das Superoxid-Radikal anion $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$. Im UV-Bereich absorbiert $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ deutlich stärker ($\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$; $\epsilon = 2350 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ ($\lambda_{\max} = 228 \text{ nm}$; $\epsilon = 1400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eine Eigenschaft, die auch zum Nachweis von $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ herangezogen werden kann, etwa durch Verfolgen der pH-Abhängigkeit der UV-Absorption bei 260 nm^[36, 92].

Das $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikal ist eine Säure. Daher lässt sich seine Bildung im schwach Sauren ($\text{pH} > 4.8$, dem pK_a von $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$) durch eine Leitfähigkeitszunahme, im Alkalischen durch eine Leitfähigkeitsabnahme nachweisen. Da aufgrund der bimolekularen Termination von $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ diese Leitfähigkeitsänderungen nur kurzzeitig auftreten, müssen sie pulsradioaktiv beobachtet werden. Ein Beispiel zeigt Abbildung 3. In ihrer bimolekularen Termination disproportio-

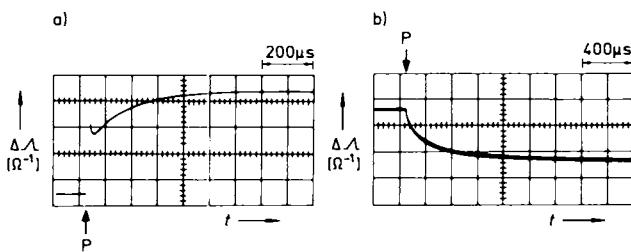


Abb. 3. Pulsradiolyse von Diethylether in wässriger Lösung^[149] ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$: 4:1-Sättigung). Leitfähigkeitsänderung ΔA als Funktion der Zeit. a) pH 6.5, Dosis 1 Gy, $100 \mu\text{s}$ /Skalenteil. b) pH 9.8, Dosis 10 Gy, $200 \mu\text{s}$ /Skalenteil. P = Puls.

nieren $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ und $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff [Reaktionen (35) und (36); $k_{35} = 8.6 \times 10^5$; $k_{36} = 1.0 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]; eine Reaktion zweier $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikale nach Reaktion (37) findet wohl nicht statt, zumindest ist sie langsamer als $0.35 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[36].



In Abbildung 4 ist die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Disproportionierung der $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikale in logarithmischen Einheiten gegen den pH-Wert aufgetragen. Im stark Sauren wird die Reaktion durch das $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikal bestimmt. Solange dieses fast ausschließlich vorliegt, bleibt die Geschwindigkeitskonstante k_{beob} bei dem Wert für k_{35} . Mit steigendem pH-Wert gewinnt Reaktion (36) an Bedeutung, und k_{beob} steigt an. Der starke lineare Abfall bei hohem

pH-Wert spiegelt die Tatsache wider, daß das nun dominierende $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ nur mit den im Gleichgewicht zu immer geringeren Anteilen vorliegenden $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikalen abreagieren kann. Würde die Disproportionierung zweier $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikale ablaufen [Reaktion (37)], so müßte sich bei hohen pH-Werten ein Plateau bilden, wie es im stark Sauren für die Disproportionierung zweier $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikale gefunden wird. Die Frage, ob bei der Disproportionierung von $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikalen Singulett-Sauerstoff gebildet wird (z. B.^[99]; eine Übersicht gibt^[100]), kann nach neueren Ergebnissen^[101, 102] verneint werden.

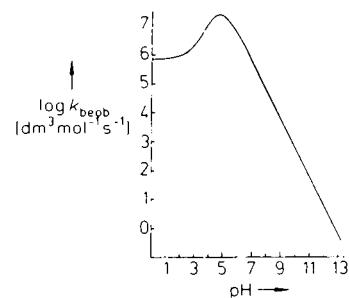
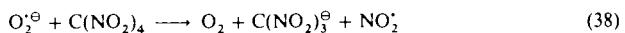


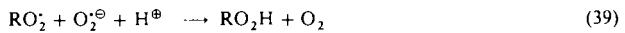
Abb. 4. Beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{beob} (zweiter Ordnung) des Zerfalls von $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ als Funktion des pH-Werts (nach [36]).

Im Gegensatz zu den organischen Peroxyl-Radikalen, die nur oxidierende Eigenschaften haben, kann das $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}/\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikal sowohl zu Wasserstoffperoxid reduziert als auch zu Sauerstoff oxidiert werden. Tetranitromethan wird von $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ rasch [Reaktion (38); $k_{38} = 1.9 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$] zum Nitroform-Anion reduziert, während die Reaktion des $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikals mehr als fünf Größenordnungen langsamer ist^[103].



Da von allen Peroxyl-Radikalen nur $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ Tetranitromethan zu reduzieren vermag, liefert Reaktion (38) einen sicheren Nachweis für $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ in reinen Peroxyl-Radikalsystemen (d. h. wenn keine anderen reduzierenden Radikale auftreten). Das entstehende Nitroform-Anion ist stabil und absorbiert stark bei 350 nm ($\epsilon(350 \text{ nm}) = 15000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[104]), einer Wellenlänge, bei der Peroxyl-Radikale im allgemeinen kaum noch eine Absorption zeigen. Somit eignet sich Reaktion (38) zur quantitativen Bestimmung von $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ sowohl in pulsradioaktiven Experimenten als auch bei kontinuierlicher γ -Bestrahlung.

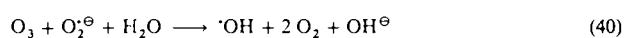
Die reduzierenden Eigenschaften zeigt das $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikal auch in seinen Reaktionen mit anderen Peroxyl-Radikalen, mit denen es unter Elektronentransfer zu Hydroperoxiden reagiert [Reaktion (39)]. Die Geschwindigkeitskonstante



dieser Reaktion hängt stark vom Redoxpotential des Peroxyl-Radikals ab. Für das stark oxidierende Acetylperoxy-Radikal wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen^[77], das $\text{HO}_2^{\cdot\ominus}$ -Radikal reagiert mit $k = 10^8$ [Reaktion (36)], während für das schwächer oxidierende α -Hydroxyethylperoxy-Radikal ein Wert von nur $10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt wurde^[105].

Auch Ozon reagiert mit $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ nach Reaktion (40) unter Elektronenübertragung zu $\cdot\text{OH}$ -Radikalen^[106, 107], eine Re-

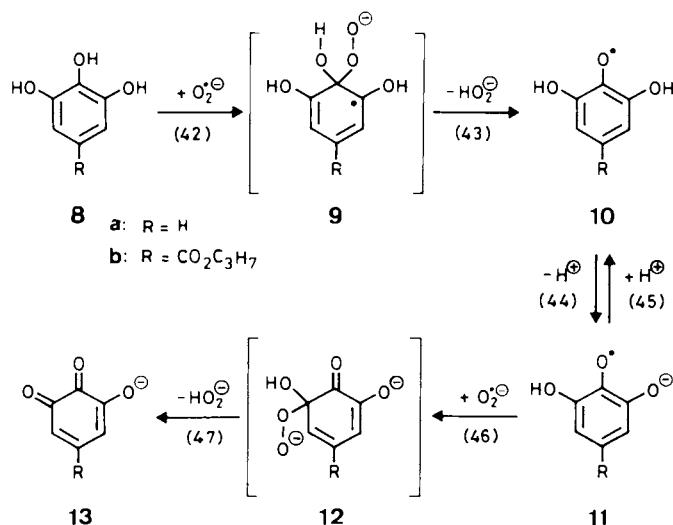
aktion, die bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon sehr wichtig ist^[120].



Ebenfalls zu den Elektronentransferreaktionen gehört die Selbstaustauschreaktion (41). Der Versuch, ihre Geschwindigkeitskonstante aus vorhandenen Daten unter Verwendung der Marcus-Theorie abzuschätzen, ergab eine Unsicherheit von fast 14 Größenordnungen (10^{-8} – $10^{5.7}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$)^[108]. Mit strahlenchemischen Methoden konnte kürzlich dieser Wert genauer gefasst und zu $450 \pm 160\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bestimmt werden^[109].

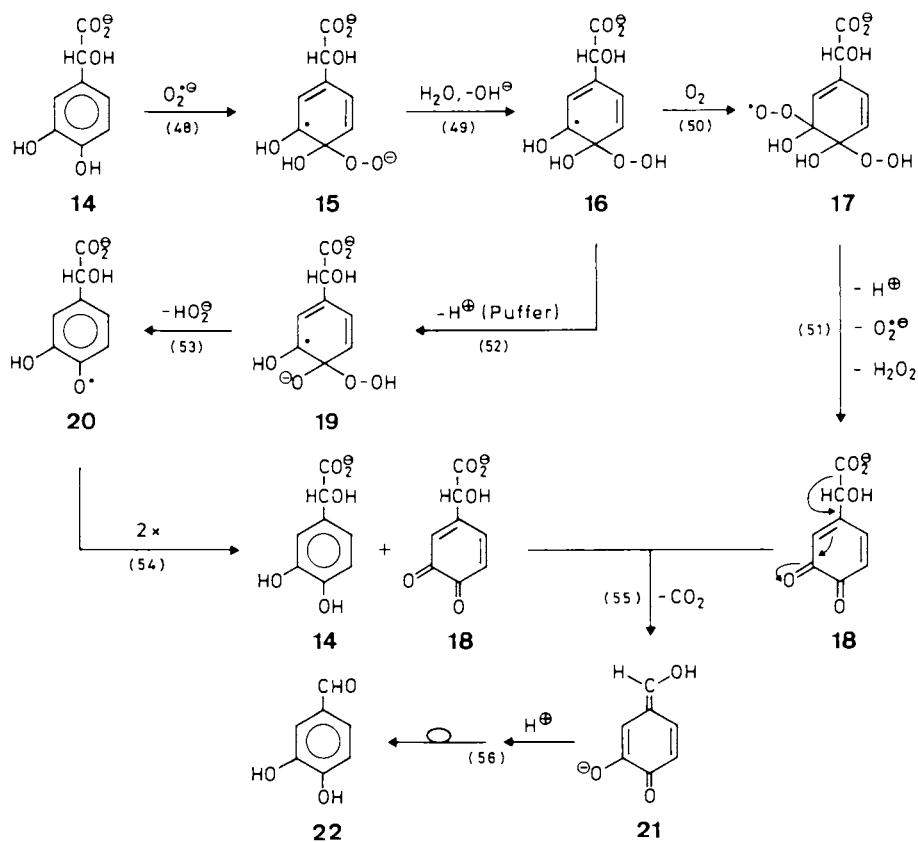


Im Gegensatz zu O_2^\ominus , das keine H-Abstraktionsreaktionen eingeht^[87, 91, 110], verhält sich das HO_2^\ominus -Radikal wie ein normales Peroxyl-Radikal. So reagiert es z. B. mit Linolsäure^[110] unter Bildung von Radikalen des Pentadienyl-Typs ($k \approx 300\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$) mit einer Geschwindigkeitskonstante, die derjenigen für das 1,4-Cyclohexadien in Acetonitril ($k = 160\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$) entspricht^[111]. Um so überraschender ist, daß O_2^\ominus relativ schnell ($k = 3.4 \times 10^5$ und $2.6 \times 10^5\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$) mit phenolischen Antioxidantien, z. B. Pyrogallol **8a** oder Gallussäure-*n*-propylester **8b**, unter Bildung eines Phenoxyl-Radikals **10** oder **11** reagiert^[112]. Dieses Phenoxyl-Radikal kann aus energetischen Gründen^[113–115] nicht über eine H-Transferreaktion entstehen. Vielmehr muß angenommen werden, daß O_2^\ominus an den Benzolring addiert und das Addukt-Radikal **9** HO_2^\ominus oder – nach Protonierung an der Peroxyl-Funktion – H_2O_2 abspaltet [Reaktionen (42) und (43)]. Zudem reagiert das HO_2^\ominus -Radikal sehr viel langsamer mit derartigen phenolischen Antioxidan-



tien^[112]. Diese Beobachtung stützt den vorgeschlagenen Mechanismus, denn bei H-Transferreaktionen sollte das HO_2^\ominus -Radikal das reaktivere Radikal sein. Darüber hinaus kann O_2^\ominus auch das Phenoxyl-Radikal **11** (wahrscheinlich über **12**) zum Chinon **13** oxidieren [Reaktionen (46) und (47)].

Phenole mit zwei statt drei OH-Gruppen reagieren merklich langsamer mit O_2^\ominus . So wurde z. B. für Brenzkatechin eine Geschwindigkeitskonstante von $k \leq 8 \times 10^4\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bestimmt^[112]. Bei der Oxidation von 3,4-Dihydroxymandelsäure **14** durch O_2^\ominus wird unter Decarboxylierung 3,4-Dihydroxybenzaldehyd **22** gebildet^[116], wobei auch hier wahrscheinlich der erste Schritt eine O_2^\ominus -Addition ist [Reaktion (48)]. Das Addukt-Radikal **16** muß einen hohen pK_a -Wert haben, weshalb **15** rasch an der Peroxyl-Funktion protoniert wird [Reaktion (49)]. Bei hoher Sauerstoffkon-



zentration (d. h. in O_2 -gesättigter Lösung) wird **16** in das Peroxyl-Radikal **17** überführt, ein Peroxyl-Radikaltyp, der rasch H_2O_2 abspaltet. Nach dem Verlust von H_2O_2 entsteht das Chinon **18** [Reaktionen (50) und (51)]. Dabei wird O_2^\ominus zurückgebildet, so daß eine Kettenreaktion eintritt. In Konkurrenz zu Reaktion (50) kann **16** auch (über **19**) H_2O_2 abspalten, wobei das Phenoxy-Radikal **20** entsteht [Reaktionen (52) und (53)]. Dieses reagiert nicht mit O_2 , sondern disproportioniert zur 3,4-Dihydroxymandeläure **14** und ihrem Chinon **18** [Reaktion (54)]. Das Chinon **18** kann nun decarboxylieren und bildet über das Enol **21** das Endprodukt 3,4-Dihydroxybenzaldehyd **22**. Die Schritte von **20** nach **22** [Reaktionen (54)–(56)] wurden pulsradiolytisch aufgeklärt^[117]. Das Reaktionsschema zeigt, daß bei Intermediat **16** eine Verzweigung auftritt, die über Reaktion (50) zu einer Kettenreaktion führt. Der zweite Reaktionsweg über (52) ist keine Kettenreaktion. Reaktion (52) kann aber durch Boratpuffer so beschleunigt werden, daß die Kettenreaktion unterdrückt wird.

Das Adrenalin gehört ebenfalls zu den Phenolen mit zwei OH-Gruppen und daher ist es nicht verwunderlich, daß es ebenfalls durch O_2^\ominus oxidiert wird^[116, 118].

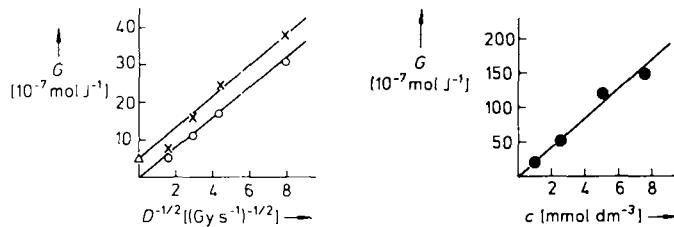
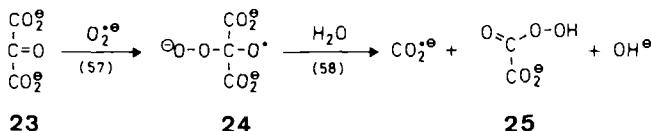


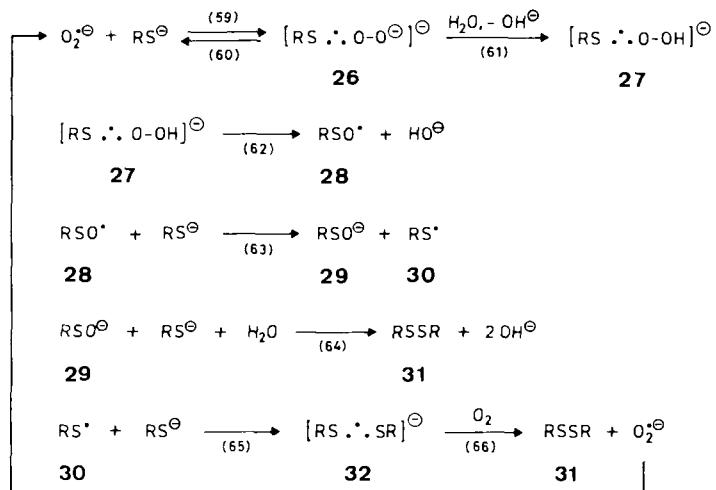
Abb. 5. Links: γ -Radiolyse von Ketomalonat^[119] ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) in Gegenwart von Natriumformiat ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) in wäßriger Lösung (pH 10, N_2O_2 -4:1-Sättigung. G -Werte von CO_2 (\times) und Oxalmonopersäure (o) als Funktion der Größe (Dosisleistung) $^{-1/2}$ (D = Dosisleistung). Nullwert des CO_2 (Δ) ist der Wert aus der Radiolyse des Formiates in Abwesenheit von Ketomalonat. Rechts: G -Wert von Oxalmonopersäure als Funktion der Ketomalonatkonzentration c .

Überraschend ist die Spaltung des Ketomalonsäure-Dianions **23** durch O_2^\ominus unter Bildung von CO_2 und Oxalmonopersäure **25**^[119]. Die in Abbildung 5 links gezeigte Abhängigkeit von $G(CO_2)$ von der (Dosisleistung) $^{-1/2}$ und die rechts dargestellte Abhängigkeit von der Ketomalonsäurekonzentration [$G(CO_2) > 200 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ werden erreicht!] sind gute Beweise für eine Kettenreaktion. Diese unerwartete Reaktion verläuft möglicherweise über das Addukt **24**, das die für Oxy-Radikale typische β -Spaltung eingeht [Reaktion (58)]. Das so gebildete CO_2^\ominus setzt dann durch seine rasche



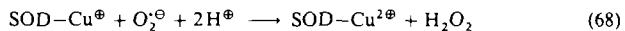
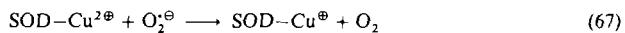
Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von O_2^\ominus die Kette fort [Reaktion (18)]. Auf welche Weise das Addukt **24** entsteht, ist noch nicht gesichert. Die Geschwindigkeitskonstante der Propagation beträgt etwa $150 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Auch die Reaktion von O_2^\ominus mit Thiolat-Ionen, untersucht am 1,4-Dithiothreitol, ist eine Kettenreaktion^[42]. Endprodukte sind Wasser und das Disulfid **31**. Da O_2^\ominus weder vom



(im Gleichgewicht vorhandenen) Thiol ein H-Atom abstrahieren, noch vom Thiolat-Ion ein Elektron übernehmen kann, muß ein anderer Mechanismus wirksam werden. Thiolat-Ionen gehen mit Radikalen leicht Addukte ein (z. B. **32** mit einer für komplexe Schwefelradikale typischen Drei-Elektronen-Bindung^[120]); so ist die Bildung von **26** durch O_2^\ominus -Addition auch hier wahrscheinlich der erste Schritt [Reaktion (59)]. Nach rascher Protonierung von **26** an der Peroxyl-Funktion kann das Addukt-Radikal anion **27** in das Sulfinyl-Radikal **28** und OH^\ominus zerfallen [Reaktion (62)]. Die Kette wird dann über die Reaktionen (63)–(66) fortgesetzt, wobei Sulfenat-Ionen **29** und Thiyl-Radikale **30** weitere Zwischenstufen sind.

In der Einleitung wurde erwähnt, daß das O_2^\ominus -Radikal ein gefährliches Zellgift ist. Aus diesem Grund wird in der Zelle die Konzentration des sich stets in einer Vielzahl von Reaktionen bildende O_2^\ominus durch spezielle Enzyme, die Superoxiddismutases (SOD), niedrig gehalten^[121, 122]. Die SOD sind Metalloenzyme, die Cu/Zn, Fe oder Mn enthalten können^[122, 123]. Alle diese Enzyme können die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls verändern, wie beispielsweise in den Reaktionen (67) und (68). Es ist hier nicht der Raum, auf die



interessante Chemie der SOD einzugehen, doch soll erwähnt werden, daß pulsradiolytische Untersuchungen einen ganz wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Kinetik der O_2^\ominus /SOD-Reaktionen geleistet haben (z. B.^[124–135]).

Wie so häufig bei Elektronentransferprozessen werden auch in der Übergangsmetall-Ion/ O_2^\ominus -Reaktion meist Addukte durchlaufen. Als Folge der Reaktion solcher O_2^\ominus /Übergangsmetall-Ionen-Komplexe können reaktive Intermediate (oder auch 'OH-Radikale) entstehen, die auch DNA-Schäden induzieren können^[136]; vielleicht ist dies eine Ursache für die Toxizität von O_2^\ominus . In vielen Fällen wurden derartige Intermediate gut charakterisiert^[92].

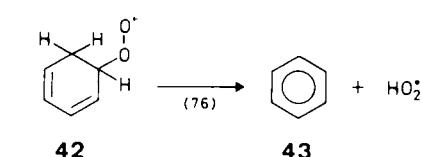
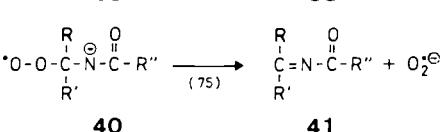
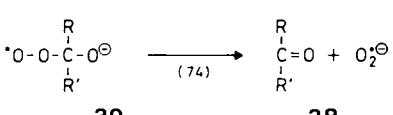
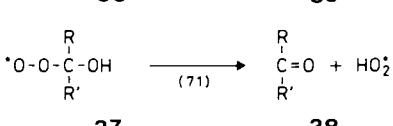
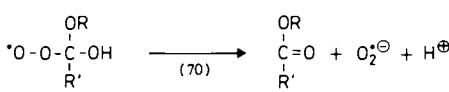
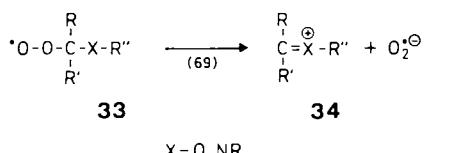
5. Reaktionen von Peroxyl-Radikalen – eine Übersicht

Die Untersuchungen von Peroxyl-Radikalreaktionen in wäßriger Lösung haben einige Reaktionswege aufgezeigt,

die in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln nicht oder nur sehr langsam ablaufen. Das betrifft auch einige Folgereaktionen, z. B. die von Oxyl-Radikalen. In den beiden folgenden Abschnitten sollen kurz die verschiedenen Reaktionstypen, in Abschnitt 6 dagegen spezielle Aspekte der Peroxyl-Radikalchemie einzelner Verbindungsklassen behandelt werden.

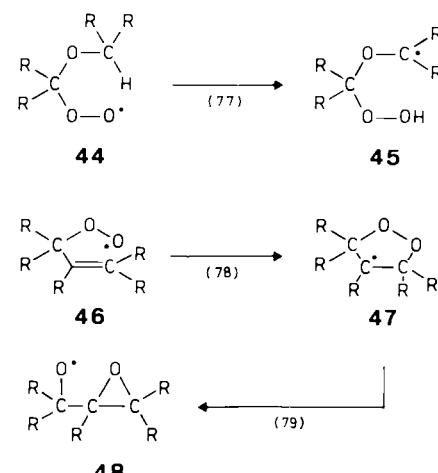
5.1. Unimolekulare Reaktionen

Eine Reihe von Peroxyl-Radikalen können O_2^\ominus eliminieren. Damit die Reaktion meßbar schnell wird, muß die positive Ladung am Produkt durch ein Heteroatom stabilisiert werden [Reaktion (69)]. Substituenteneinflüsse sind bei einer Ladungsstabilisierung sehr viel ausgeprägter als bei der Stabilisierung von Radikalzentren^[137]. Eine Alkoxygruppe in Nachbarschaft zur Peroxyl-Radikalfunktion (33, X = O) genügt noch nicht, um die Reaktion wesentlich schneller zu machen^[138], doch mit zwei Alkoxygruppen (33, X = O, R' = OR) wird die Reaktion auf nahezu 10^5 s^{-1} beschleunigt^[139]. Mit einer Dimethylaminogruppe als Stabilisator der positiven Ladung (34, X = NR) wird die Reaktion so rasch, daß ein intermediäres Peroxyl-Radikal (33, X = NR) nicht mehr nachweisbar ist^[140]. Möglicherweise verläuft die rasche HO_2^\bullet/O_2^\ominus -Bildung aus den Peroxyl-Radikalen der Aldehydhydrate (35, R = H) und Halbacetale 35^[77, 141, 142] auch über eine O_2^\ominus -Eliminierung, wenngleich in diesen Fällen das Proton konzertiert zusammen mit dem O_2^\ominus abgespal-



ten wird [Reaktion (70)]. Mit einem anderen Mechanismus verläuft die HO_2^\bullet -Eliminierung aus den α -Hydroxyalkylperoxy-Radikalen 37 [Reaktion (71)], bei der ein fünfgliedriger Übergangszustand angenommen wird^[143]. Zu diesem Reaktionstyp gehört möglicherweise auch die HO_2^\bullet -Bildung aus Cyclohexadienylperoxy-Radikalen 42 [Reaktion (76)]^[27, 144]. Die treibende Kraft wäre hier der Gewinn an Resonanzstabilisierungsenergie des sich bildenden Aromaten 43. Eine Deprotonierung der α -Hydroxyalkylperoxy-Radikale 37 führt zu deren Anionen 39, die sehr rasch O_2^\ominus abspalten [Reaktion (74); $k_{74} \geq 10^6\text{ s}^{-1}$]^[105, 145, 146]. Das gilt auch für die Peroxyl-Radikal-anionen der Peptide 40, die jedoch merklich stabiler sind ($k_{75} \leq 3.7 \times 10^6\text{ s}^{-1}$)^[147] als die Peroxyl-Radikal-anionen der Alkohole 39.

Sind schwach gebundene H-Atome in einer günstigen Position (44, Sechsring als Übergangszustand) so können bei niedriger Dosisleistung (d. h. langer Lebensdauer der Peroxyl-Radikale gegenüber Terminationsreaktionen) intramolekulare H-Transferreaktionen an Bedeutung gewinnen [Reaktion (77)]^[138, 148, 149]. Auch können Peroxyl-Radikale vom Typ 46 intramolekular an Doppelbindungen addieren^[150].



[Reaktion (78)], eine Reaktion, die im Benzolsystem zu Endoperoxid-Radikalen führt (Abschnitt 6.7). Als Folgereaktion können die Peroxidaddukt-Radikale zu den Epoxiden 48 zerfallen [Reaktion (79)]^[150, 151].

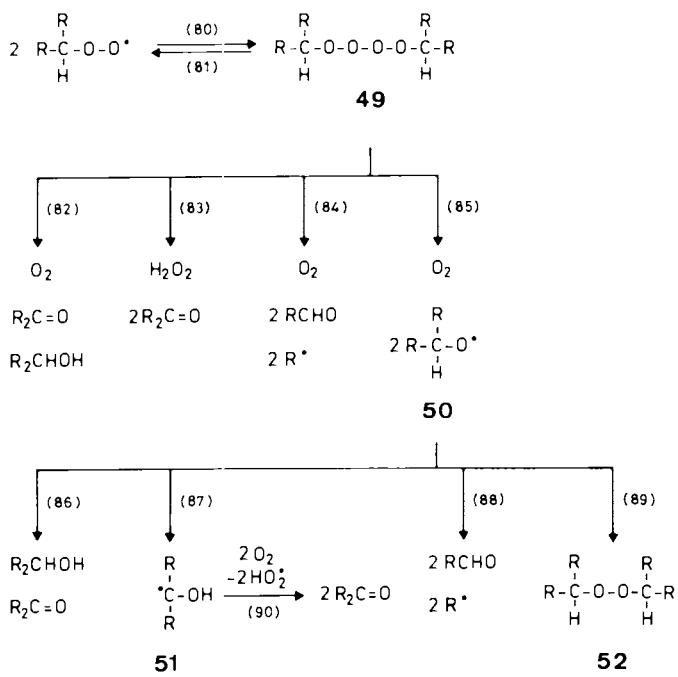
5.2. Bimolekulare Reaktionen

Peroxyl-Radikale dimerisieren über eine Kopf-zu-Kopf-Addition^[152] zu intermediären Tetraoxiden 49, die in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen mit den Peroxyl-Radikalen im Gleichgewicht stehen [Reaktionen (80) und (81)]^[153–158]. Dieses Gleichgewicht kann sich einstellen, da der Zerfall von 49 in Produkte der Reaktionen (82)–(85) mit einer höheren Aktivierungsenergie verbunden ist als der Zerfall in zwei Peroxyl-Radikale [Reaktion (81)]^[*1]. Wird die Temperatur erhöht, gewinnt der Zerfall des Tetraoxids in

[*] Anmerkung bei der Korrektur (5. September 1991): Kürzlich wurde postuliert, daß die zu Produkten führenden Reaktionen des Tetraoxids von seiner asymmetrischen Spaltung ausgehen: $\text{ROOOOR} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{OOOR}$ (S. L. Khursan, V. S. Martem'yanov, E. T. Denisov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* 31 (1990) 899–907).

diese Produkte zunehmend an Bedeutung. Bei Pulsradiolyseexperimenten in wäßriger Lösung [$c(\text{RO}_2) \leq 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$] wurden Tetraoxide wie **49** bisher nicht beobachtet, und die Produktbildung folgt unter diesen Bedingungen stets einer Kinetik zweiter Ordnung^[149]. Würden sich hohe Stationärkonzentrationen von Tetraoxiden aufbauen, müßte jedoch eine merkliche Komponente erster Ordnung beobachtet werden.

Für eine Reihe primärer ($\text{RCH}_2\text{O}_2^\bullet$) und sekundärer ($\text{R}_2\text{CHO}_2^\bullet$) Peroxyl-Radikale wurden in Wasser für die Produktbildung bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten von $\geq 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden^[149, 159]. Das bedeutet, daß in diesen Fällen die Geschwindigkeit des Zerfalls von **49** in die Produkte der Reaktionen (82)–(85) vergleichbar sein muß mit der Geschwindigkeit der Rückspaltung in zwei Peroxyl-Radikale. Das gilt jedoch nicht für alle primären und



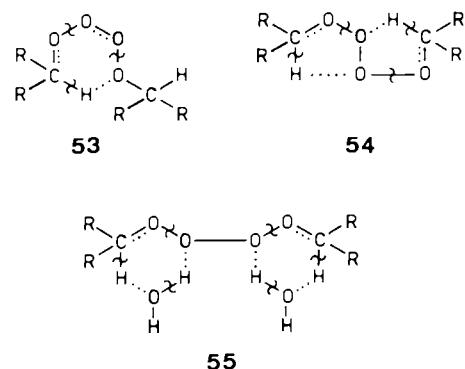
sekundären Peroxyl-Radikale, insbesondere nicht für tertiäre ($\text{R}_3\text{CO}_2^\bullet$). So wird für die bimolekulare Termination des tertiären Peroxyl-Radikals von Diisopropylether nur eine Geschwindigkeitskonstante von $2k \leq 2 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt^[138]; noch viel langsamer reagiert das *tert*-Butylperoxy-Radikal ($2k = 2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[160]. Tertiären Peroxyl-Radikalen stehen weniger Reaktionswege offen als den primären und sekundären [es entfallen Reaktionen (82) und (83)], was ein Grund für ihren langsamen bimolekularen Zerfall sein könnte. Neuerdings ist für einige organische Lösungsmittel gezeigt worden, daß tertiäre^[161] und sekundäre^[162] Peroxyl-Radikale um so schneller mit einander reagieren, je größer die Taft-Konstante σ^* ihrer Substituenten ist. Für primäre Peroxyl-Radikale wurde eine ähnliche systematische Abhängigkeit jedoch nicht gefunden^[162].

Die Tatsache, daß primäre und sekundäre Peroxyl-Radikale im allgemeinen um mehrere Größenordnungen schneller terminieren als tertiäre, ist auch auf die Fähigkeit ersterer zurückgeführt worden, zum Hydroperoxid und Criegee-Intermediat $\text{RR}'\text{COO}$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{R}$)^[163] disproportionieren zu können, gefolgt von einer durch diese Spezies getragenen

Kettenreaktion^[164]. In wäßriger Lösung konnte am Beispiel des Methylperoxyl-Radikals gezeigt werden^[165], daß eine solche Reaktion unter diesen Bedingungen keine bedeutende Rolle spielen kann.

Die wohl bekannteste Terminationsreaktion ist die Russell-Reaktion, bei der aus zwei primären oder sekundären Peroxyl-Radikalen in einer elektrocyclischen Reaktion ohne freie Radikale als Zwischenstufe molekularer Sauerstoff, ein Produkt mit $\text{C}=\text{O}$ -Funktion und eines mit OH -Funktion entstehen [Reaktion (82)]^[166]. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **53**, wobei zwei Zerfallswege denkbar sind, die beide dem Spinerhaltungssatz genügen: Zerfall in eine Singulett-Carbonylverbindung, Alkohol und Singulett-Sauerstoff (${}^1\text{O}_2$) oder in eine Triplet-Carbonylverbindung^[167], Alkohol und Triplet-Grundzustand-Sauerstoff. In organischen Lösungsmitteln wurde ${}^1\text{O}_2$ in Peroxylreaktionen nachgewiesen^[168, 169], in wäßriger Lösung bisher nicht. Die kurze Lebensdauer von ${}^1\text{O}_2$ in wäßrigem Medium erschwert derartige Experimente noch zusätzlich.

Ein weiterer elektrocyclischer Prozeß ist die Bildung von H_2O_2 und zwei Carbonylverbindungen [Reaktion (83)]. Als Übergangszustand sind zwei Fünfringe (**54**), in Wasser unter Einbeziehung zweier Wassermoleküle auch zwei Sechsringe (**55**) denkbar. Diese interessante Reaktion wurde zuerst für die Reaktion zweier Cyclophenylperoxyl-Radikale in Cyclopentan bei tiefen Temperaturen beschrieben^[170]. In wäßriger Lösung hat sie ganz allgemeine Bedeutung. Beim bimolekularen Zerfall der Hydroxymethylperoxyl-Radikale ist dieser Reaktionsweg sogar die Hauptreaktion^[143].

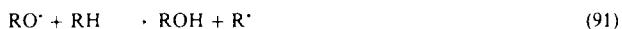


Der Zerfall von Peroxyl-Radikalen in molekularen Sauerstoff und zwei Oxy-Radikale **50** [Reaktion (85)] ist ein weiterer wohlbekannter Reaktionsweg^[1]. Eine Disproportionierung der Oxy-Radikale im Lösungsmittelkäfig [Reaktion (86)]; siehe hierzu^[171]] führt zu den gleichen Produkten wie der Russell-Mechanismus. Diese beiden Prozesse sind daher nicht scharf zu trennen. Eine Kombination zweier Oxy-Radikale zu den Peroxiden **52** [Reaktion (89)] ist in wäßriger Lösung nicht von großer Bedeutung^[160, 172], da wahrscheinlich Reaktion (85) vorwiegend zu ${}^3\text{O}_2$ und einem Triplet-Oxy-Radikalpaar und nur in geringem Maß zu ${}^1\text{O}_2$ und einem Singulett-Radikalpaar führen sollte. Damit ist die Kombinationswahrscheinlichkeit im Lösungsmittelkäfig reduziert und die Oxy-Radikale **50** können diesen mit hoher Wahrscheinlichkeit verlassen.

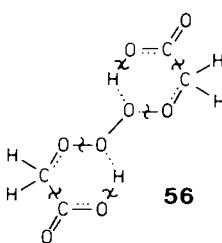
Dadurch gewinnt eine weitere Reaktion an Bedeutung: die wasserkatalysierte Umlagerung des Oxy-Radikals **50** in

das tautomere α -Hydroxyalkyl-Radikal **51** [Reaktion (87)]^[173–176]. Solche 1,2-H-Verschiebungen sind in der Gasphase und in organischen Lösungsmitteln nicht beobachtet worden^[177], in Einklang mit theoretischen Überlegungen^[178], die auf eine zu hohe Aktivierungsenergie hinweisen. In Wasser ist diese Reaktion jedoch sehr rasch ($\tau_{1/2} \leq$ einige μs). Mechanistische Details sind noch nicht geklärt. Reaktion (87) ist von besonderem Interesse, da über die nachfolgende Reaktion (90) $\text{HO}_2/\text{O}_2^\ominus$ gebildet wird. Da die Reaktion (90) schnell sein kann, wird die Geschwindigkeit der $\text{HO}_2/\text{O}_2^\ominus$ -Bildung durch die bimolekulare Terminationsreaktion (80) bestimmt.

Bei primären und sekundären Oxyl-Radikalen **50** ist die 1,2-H-Verschiebung meist so rasch, daß sie die seit langem bekannte β -Fragmentierung der Oxyl-Radikale **50** [Reaktion (88)] zurückdrängen kann. Für tertiäre Oxyl-Radikale ist jedoch die β -Fragmentierung der typische Zerfallsweg. Auch hier hat das Lösungsmittel Wasser einen beträchtlichen Einfluß: So ist die Zerfallskonstante des *tert*-Butyloxyl-Radikals in der Gasphase $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$ ^[179]; in Lösung steigt sie mit der Polarität des Lösungsmittels^[180], und in Wasser erreicht sie einen Wert von $k > 10^6 \text{ s}^{-1}$ ^[181]. Deshalb spielen H-Abstraktionsreaktionen [Reaktion (91)], die für Oxyl-Radikale **50** in organischen Lösungsmitteln typisch sind, in verdünnter, wäßriger Lösung keine Rolle.



Fragmentierungsprodukte, wie sie in der Sequenz Reaktion (85) → (88) auftreten, können möglicherweise auch über einen „Reißverschlußmechanismus“ [Reaktion (84)] gebildet werden. Hinweise dafür werden in Abschnitt 6.2 näher diskutiert. Eine weitere elektrocyclische Fragmentierungsreaktion wurde im Acetatsystem aufgefunden^[182]. Sie führt zu Formaldehyd und CO_2 , wahrscheinlich über den Übergangszustand **56** oder ionisierte Analoga.



6. Die Peroxyl-Radikalchemie einzelner Verbindungsklassen

In einem realen System ist nie ausschließlich ein einziger der oben aufgeführten Reaktionswege verwirklicht; stets laufen verschiedene Prozesse nebeneinander ab. Es würde den Rahmen dieser Übersicht sprengen, für jedes der untersuchten Peroxyl-Radikale die Zerfallswege und ihre prozentualen Anteile separat anzugeben. Dies kann, sofern es gelungen ist, in der Originalliteratur nachgelesen werden. In den folgenden Abschnitten soll vielmehr versucht werden, spezielle Aspekte herauszuheben und den Leser mit der Breite des vorhandenen Materials vertraut zu machen.

Die Einteilung der folgenden Abschnitte erscheint vielleicht willkürlich, doch haben wir versucht, funktionelle

Gruppen, die strukturell verwandt sind und damit häufig eine ähnliche Peroxyl-Radikalchemie induzieren, jeweils zusammenzufassen. Die Abschnitte sind nach den Substratmolekülen benannt. Wegen der Bedeutung für die Strahlenbiologie und der Strahlentherapie von Krebs ist der DNA und ihren Modellsystemen ein eigener Abschnitt gewidmet.

6.1. Alkane

Unter den unsubstituierten Alkylperoxy-Radikalen wurden bisher nur das Methylperoxy-^[165] sowie das Cyclopentyl- und Cyclohexylperoxy-Radikal^[183] ausführlicher untersucht. Die ihnen zugrunde liegenden Alkane haben nur äquivalente H-Atome, so daß durch $\cdot\text{OH}$ -radikalinduzierte H-Abstraktion nur eine einzige Alkyl-Radikalspezies entsteht.

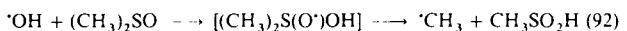
In diesen Untersuchungen spielt die geringe Löslichkeit der Alkane in Wasser eine nicht unwichtige Rolle, da bei der Produktanalyse sichergestellt sein muß, daß auch bei höheren Dosen die strahlenchemisch erzeugten $\cdot\text{OH}$ -Radikale nicht mit den Produkten, sondern weiterhin mit den Alkanen abreagieren. Das ist ein besonderes Problem beim Methan, das sich bei Normaldruck nur wenig löst. Da es noch mit $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ gemischt werden muß, verringert sich seine Konzentration in Wasser entsprechend. Auch reagiert Methan mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen nur vergleichsweise langsam ($k = 1.1 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), seine Produkte aber um eine Größenordnung schneller. Aus diesem Grund wurde die γ -Radiolyse im Autoklaven bei einem Methandruck von 50 bar durchgeführt^[165]. Die Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Produkte der Methan-Radiolyse in wäßriger Lösung^[165] ($c(\text{CH}_4) = 0.08 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{N}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{O}_2) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) und ihre G-Werte in Einheiten von $10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

Produkte	G (pH ≤ 6)	G (pH 8) [a]	Produkte	G (pH = 6)	G (pH 8) [a]
CH_2O	2.9	3.3	HCOOH	0.3	0.05
CH_3OH	1.6		CH_3OOCH	0.1	
CH_3OOH	0.8	0.7	H_2O_2	2.2	2.4

[a] Gepuffert.

Für pulsradiolytische Untersuchungen ist diese Methode weniger gut geeignet. Man kann sich aber hier die Reaktion des $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit Dimethylsulfoxid^[184] zunutze machen, die mit 92% Ausbeute^[172] Methyl-Radikale (und Methylsulfinsäure) liefert [Reaktion (92), $k_{92} = 6.6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]. Mit dieser Methyl-Radikalquelle wurden die

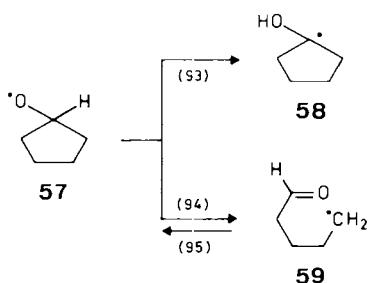


Geschwindigkeitskonstanten $k(\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^\cdot) = 1.7 \times 10^9$; $2k(2 \text{CH}_3\text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{Produkte}) = 1.8 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt^[185]. Da das Methylperoxy-Radikal eine nur schwach oxidierende Verbindung ist^[75], ist die Reaktion mit O_2^\ominus langsam und die Geschwindigkeitskonstante mit der Methode der Pulsradiolyse nicht genau messbar, doch kann aus dem Wert der bimolekularen Termination der Methylperoxy-Radikale und Daten der Produktanalyse (Tabelle 1) ein Wert von $k(\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot + \text{O}_2^\ominus + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) \approx 2.5 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden^[185].

Die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte lassen sich zwangslässig mit dem oben angegebenen allgemeinen Reaktionsschema [Reaktionen (80)–(90)] deuten, wobei die Methoxyl/Hydroxymethyl-Umlagerung^[176] eine bedeutende Rolle spielt. Die Hydroxymethylperoxyxl-Radikale eliminieren spontan nur langsam HO₂[·] (siehe Abschnitt 6.2), so daß sie auch bimolekulare Terminationsreaktionen eingehen können, was zur Bildung von Ameisensäure führt. Puffert man die Lösungen bei pH 8, so wird die HO₂[·]/O₂^{·-}-Eliminierung durch die Reaktionen (72) und (74) beschleunigt. Damit steigt *G*(Formaldehyd), während *G*(Ameisensäure) entsprechend abnimmt (Tabelle 1).

Im allgemeinen können die nach Reaktion (89) gebildeten Peroxide **52** nicht eindeutig charakterisiert werden, weil sie oft in geringen Ausbeuten entstehen, schwierig nachzuweisen sind und zu ihrer Absicherung meist kein Vergleichsmaterial verfügbar ist. Im Fall der Methanol-Radiolyse beträgt die Ausbeute an Dimethylperoxid weniger als 4% der ursprünglich gebildeten Methylperoxyxl-Radikale, was zeigt, daß dieser Reaktionsweg in der Tat unbedeutend ist. Bei der Termination von *tert*-Butylperoxyxl-Radikalen ist die Peroxidausbeute ähnlich gering^[160].

Das Cyclopentylperoxyxl-Radikal zerfällt in Cyclopentan als Lösungsmittel ausschließlich zu Cyclopentanon und Cyclopentanol^[170]. In wäßriger Lösung dagegen laufen verschiedene Reaktionen nebeneinander ab, die Ringspaltung ist jedoch mit 40% der wichtigste Einzelprozeß^[183]. Auch die Cyclohexylperoxyxl-Radikale zerfallen in wäßriger Lösung unter Ringspaltung, jedoch hat diese in dem weniger gespannten Cyclohexan nur einen Anteil von 15%^[183]. Diese Ringspaltung ist besonders interessant. Wenn intermediiär die Oxyl-Radikale **57** auftreten, so würden diese rasch in die α -Hydroxycyclopentyl-Radikale **58** umlagern [Reaktion (93)] und eine daneben ablaufende β -Fragmentierung [Reaktion (94)] könnte nicht konkurrieren^[175]. Daß dennoch Fragmentprodukte mit einer so hohen Ausbeute gebildet werden, wurde mit dem „Reißverschlußmechanismus“ [Reaktion (84)] erklärt^[183]. Die ESR-spektroskopisch nachgewiesene ausschließliche Bildung von **58** könnte ein Artefakt



sein^[186], weil die Reversibilität der Reaktion (94) [Reaktion (95)]^[187] mit nachfolgender rascher und irreversibler 1,2-H-Verschiebung [Reaktion (93)] den Nachweis des intermediiär gebildeten ringgeöffneten Radikals **59** unmöglich machen sollte. Das bedeutet, daß der vorgeschlagene Reißverschlußmechanismus noch weiterer Nachweise bedarf.

6.2. Alkohole, Ether, Acetale, Aldehydhydrate und Kohlenhydrate

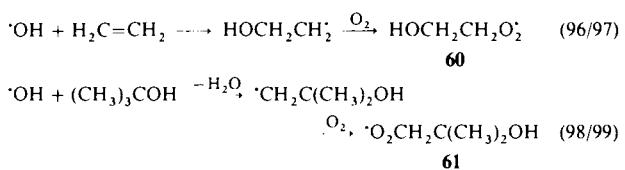
In den Alkoholen Methanol, Ethanol und 2-Propanol werden durch $\cdot\text{OH}$ -Radikalangriff bevorzugt α -Hydroxyal-

kyl-Radikale erzeugt^[188]. Es wurde schon erwähnt, daß die sich von ihnen ableitenden Peroxyl-Radikale HO₂[·] eliminieren^[105, 145, 146, 189] [Reaktion (71)] oder nach Deprotonierung der OH-Funktion O₂^{·-} abspalten [Reaktion (74)].

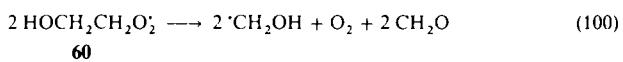
Die O₂^{·-}-Eliminierung aus dem Radikal anion muß sehr rasch erfolgen ($k > 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; die zeitliche Auflösung ist durch die Geschwindigkeit der O₂-Addition begrenzt), da bisher noch kein vorgelagertes Gleichgewicht beobachtet wurde (im Gegensatz zu den analogen Peptidperoxyxl-Radikalen, siehe Abschnitt 6.3). Die spontane HO₂[·]-Eliminierung hängt sehr stark von den benachbarten Substituenten ab; so ist die Geschwindigkeit beim Peroxyxl-Radikal von Methanol, HOCH₂O₂[·], nicht mehr gut zu messen ($k < 3 \text{ s}^{-1}$), das Ethanol-Peroxyxl-Radikal CH₃CH(OH)O₂[·] eliminiert HO₂[·] schon mit 50 s⁻¹, und beim Peroxyxl-Radikal von 2-Propanol steigt der Wert auf 650 s⁻¹ an^[146]. Aus den Peroxyxl-Radikalen von Formaldehydhydrat, (HO)₂CHO₂[·], und von Acetaldehydhydrat, CH₃C(OH)₂O₂[·], wird HO₂[·]/O₂^{·-} innerhalb von 10 μs gebildet^[77, 141].

Da die HO₂[·]-Eliminierung aus Hydroxymethylperoxyxl-Radikalen in neutraler Lösung so langsam ist, reagieren diese bei der hohen Dosisleistung eines Pulsradiolyseexperiments miteinander. Dabei entstehen nach Reaktion (83) zwei Moleküle Ameisensäure und ein Molekül Wasserstoffperoxid^[143]. Auch im Ethanol-System findet sich dieser Reaktionstyp, jedoch laufen hier noch weitere Prozesse ab (z. B. der Russell-Mechanismus)^[105].

Im Ethanol- und 2-Propanol-System werden zu etwa 15% β -Hydroxyalkylperoxyxl-Radikale gebildet^[188]. Ihre Chemie kann man getrennt von Nebenreaktionen untersuchen. So reagieren $\cdot\text{OH}$ -Radikale mit Ethen quantitativ zu β -Hydroxyethyl-Radikalen^[190] und in Gegenwart von Sauerstoff zu den entsprechenden Peroxyxl-Radikalen **60** [Reaktionen (96) und (97)]^[191]. Radikale dieses Typs werden auch aus dem *tert*-Butylalkohol gebildet [Reaktionen (98) und (99); 95% Ausbeute^[188, 192], $k_{99} = 1.8 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[193]].

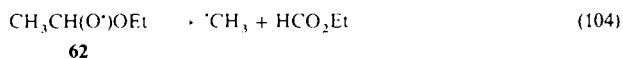
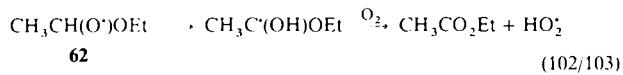
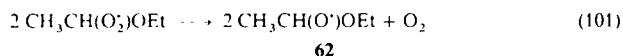


Die Chemie der Peroxyxl-Radikale **60** und **61** wurde im Detail produktanalytisch aufgeklärt und ihre Reaktionskinetik pulsradiolytisch bestimmt^[159, 191]. Aus einem intermediiären (nicht charakterisierten) Tetraoxid laufen eine Vielzahl von Reaktionen ab [siehe generelle Übersicht; Reaktionen (80)–(90)] hervorzuheben ist jedoch die in beiden Systemen beobachtete Fragmentierungsreaktion [z. B. Reaktion (100)]. Hierbei werden α -Hydroxyalkyl-Radikale gebildet ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ für *tert*-Butylalkohol), die nach Sauerstoffaddition HO₂[·]/O₂^{·-} eliminieren. Auch β -Hydroxyalkylperoxyxl-Radikale bilden also in erheblichem Umfang Superoxid-Radikale, allerdings im Gegensatz zu den α -Hydroxyalkylperoxyxl-Radikalen kinetisch nicht nach erster, sondern zweiter Ordnung.

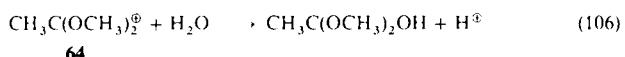
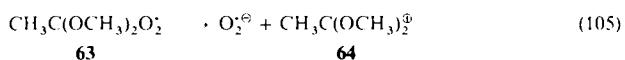


Auch bei den Ethern ist die HO₂[·]-Bildung nach bimolekulärer Termination ein bedeutender Prozeß [Reaktionen (101)–

(103)]^[149]. Aus den Daten kann man abschätzen, daß beim Oxyl-Radikal **62** die 1,2-H-Verschiebung [Reaktion (102)] etwa doppelt so schnell verläuft wie die Abspaltung der Methylgruppe [Reaktion (104)]. In dem polymeren Ether Polyethylenoxid führt der bimolekulare Zerfall der Peroxyl-Radikale zu einem Kettenbruch^[194]. In diesem Fall beobachtet man keine Oxyl/ α -Hydroxyalkyl-Umlagerung^[149]. Hier erfolgt die C–C-Fragmentierung [analog Reaktion (104)] sehr viel rascher, da bei der Fragmentierung das gegenüber dem Methyl-Radikal stabilere Alkoxy-methyl-Radikal gebildet wird.



In Konkurrenz zu dem bimolekularen Abbau dieser Peroxyl-Radikale steht bei geringer Dosisleitung ein intramolekularer H-Transfer, der über einen sterisch günstigen sechs-



Mit Kohlenhydraten reagieren $\cdot\text{OH}$ -Radikale wenig selektiv. Sie abstrahieren nahezu statistisch ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom; eine Reaktion mit den OH-Gruppen findet kaum statt^[197]. So entstehen bei der Reaktion mit β -Glucose sechs Radikale mit sehr ähnlichen Ausbeuten. Davon führen fünf zu α -Hydroxyalkylperoxy-Radikalen und daher zur Eliminierung von HO_2^{\cdot} . Diese verläuft unterschiedlich rasch, doch können die einzelnen Prozesse kinetisch nur zum Teil aufgelöst werden^[142]. Ein äußerst schneller Prozeß ($k > 10^5 \text{ s}^{-1}$) ist die HO_2^{\cdot} -Eliminierung aus dem C(1)-Peroxyl-Radikal, was gut mit den Reaktionen von Aldehydhydraten übereinstimmt. Nicht alle Glucosperoxy-Radikale eliminieren HO_2^{\cdot} innerhalb von 10 ms^[198]. Es scheint, daß das C(5)-Peroxyl-Radikal nicht oder nur langsam (nach oder konzertiert mit einer Ringöffnung) HO_2^{\cdot} eliminieren kann. Es kann deshalb auch bimolekular terminieren, eine Reaktion, die zu den Fragmentprodukten Glycolsäure und *L-threo*-Tetrodialdose sowie *xylo*-Pentodialdose und Formaldehyd führt (Tabelle 2).

Tabelle 2. γ -Radiolyse von β -Glucose ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$ in wäßriger Lösung)^[197] in Gegenwart von Sauerstoff. Dosisleistung 0.18 Gys^{-1} . Produkte und ihre *G*-Werte in Einheiten von $10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

Produkt	<i>G</i> ($\text{N}_2\text{O/O}_2$)[a]	<i>G</i> (O_2)[b]	Produkt	<i>G</i> ($\text{N}_2\text{O/O}_2$)[a]	<i>G</i> (O_2)[b]
D-Gluconsäure	0.93	0.38	D-Erythrose	0.01	0.01
D- <i>arabino</i> -Hexulosose	0.93	0.50	D-Erythronsäure	0.01	
D- <i>ribo</i> -Hexos-3-ulose	0.59	0.36	D-Glycerinaldehyd	0.06	[c]
D- <i>xylo</i> -Hexos-4-ulose	0.52	0.32	D-Glycerinsäure	0.07	[c]
D- <i>xylo</i> -Hexos-5-ulose	0.62	0.24	Glyoxal	0.11	[c]
D- <i>gluco</i> -Hexodialdose	1.61	0.82	Glyoxyl- und Glycolsäure	0.4	[c]
D-Glucuronsäure	0.05	[c]	Formaldehyd	0.12	0.07
D-Arabinose	0.07	0.015	Ameisensäure	0.6	0.2
D-Arabinonsäure	0.03		Wasserstoffperoxid	3.1	3.1
<i>xylo</i> -Pentodialdose	0.07		Wasserstoff	0.38	[c]
D-Xylose	0.01	0.02	Kohlendioxid	[c]	[d]
<i>L-threo</i> -Tetrodialdose	0.21	0.12	D- <i>arabino</i> -Hexulosonsäure	[d]	[c]

[a] Gemisch 4:1 (gesättigt: $c(\text{N}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{O}_2) = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$); [b] $c(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (Sättigung und Bestrahlung bei 0 °C); [c] nicht bestimmt; [d] = Sekundärprodukt.

gliedrigen Übergangszustand verlaufen kann [Reaktion (77)]^[138, 149]. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion liegt in der Größenordnung von 1 s^{-1} ^[138] und ist als echte unimolekulare Reaktion in den hier untersuchten verdünnten Lösungen von der Etherkonzentration unabhängig^[149, 195]. Erst bei höheren Etherkonzentrationen gewinnen die bekannten intermolekularen H-Transferreaktionen (Ether-Autoxidation) an Bedeutung.

Ähnlich langsam wie der intramolekulare H-Transfer (und daher kinetisch nicht gut zu fassen) scheint das tertiäre Peroxyl-Radikal von Diisopropylether auch $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ eliminieren zu können^[138]. Daß diese Reaktion so langsam ist, liegt sicher an der geringen Stabilisierungsenergie des Ether-Carbokations, denn bei der Einführung einer zweiten Etherfunktion wie beim tertiären Peroxyl-Radikal des Acetaldehyddimethyl-acetals **63** wird diese Reaktion sehr rasch [Reaktion (105), $k_{105} = 6.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$]^[139]. Die relativ hohe Stabilisierungsenergie dieses Acetal-Carbokations **64** zeigt sich in seiner noch gut messbaren Reaktion mit Wasser [Reaktion (106)], die pulsradiolytisch zu $k_{106} = 1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurde^[196].

Das C(5)-Peroxyl-Radikal kann auch durch das $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ zum entsprechenden Hydroperoxid reduziert werden. Das ist möglich, da $\text{O}_2^{\cdot\ominus}$ in neutraler Lösung relativ hohe Stationärkonzentrationen erreichen kann. Nach Ringöffnung sollte das C(5)-Hydroperoxid H_2O_2 abspalten, eine für α -Hydroperoxykohole typische Reaktion^[105, 141, 199, 200]. Daß nach der Bestrahlung keine organischen Hydroperoxide nachweisbar sind^[87], muß daher nicht im Widerspruch zu dem vorgeschlagenen Reaktionsweg stehen.

In der Einleitung wurde erwähnt, daß bei der Ultraschallbehandlung wäßriger Lösungen $\cdot\text{OH}$ -Radikale entstehen und diese auch beim Zerfall von Ozon in diesem Medium gebildet werden. Daher sollten nach Ultraschall-^[201, 202] und Ozonbehandlung^[198] wäßriger Lösungen von Glucose die gleichen Produkte gefunden werden wie nach γ -Bestrahlung. Dies ist in der Tat der Fall.

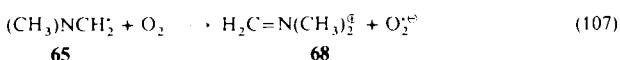
Weit weniger gut verstanden sind die Peroxyl-Radikalreaktionen, die in Di- und Polysacchariden zu einer Spaltung der glycosidischen Bindung führen. Bei den Polysacchariden führt diese Reaktion zur Erniedrigung des Molekulargewichts. Im

Falle der Alginsäure haben etwa 22 % der durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale induzierten Peroxyl-Radikale einen Kettenbruch zur Folge^[203]. Das Polysaccharid Hyaluronsäure ist von großer biologischer Bedeutung; es kommt in vielen Geweben vor. Auch Hyaluronsäure wird durch radikalischen Angriff zu niedermolekularen Bruchstücken abgebaut^[47, 204 – 206], wodurch die Viskosität ihrer wäßrigen Lösungen stark erniedrigt wird, ein Effekt, der zur Beeinträchtigung ihrer biologischen Funktion führen könnte. Die Kinetik der Strangbruchbildung wurde mit Pulsradiolyse verfolgt^[47]. Die Kinetik des Abbaus ist weitgehend zweiter Ordnung, im Detail jedoch nicht völlig verstanden, zumal noch keine Produktanalyse vorliegt. Eine solche wurde bei der Cellobiose durchgeführt, doch auch hier sind mechanistische Details noch nicht völlig klar^[207].

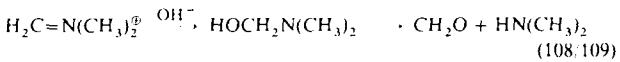
Analog den Aldehyden und Ethern haben Kohlenhydrate eine Reihe von nur relativ schwachen C–H-Bindungen und sollten deshalb in wäßriger Lösung ähnlich leicht autoxidieren. Diese Reaktion findet jedoch nicht statt^[87], da die meisten Zuckerperoxyd-Radikale rasch $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$ abspalten. O_2^\bullet geht keine H-Abstraktionsreaktion ein, eine Kettenreaktion tritt nicht auf, und die Autoxidation wird unterbunden.

6.3. Amine, Aminosäuren und Peptide

Die Radikalchemie selbst so einfacher Amine wie Trimethylamin ist überaus kompliziert. In wäßrigen Lösungen stehen drei Radikale miteinander im Gleichgewicht, das neutrale Radikal $\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **65** und die beiden protonierten Formen $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{\bullet+}$ **66** und $\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^\bullet$ **67**^[208]. Im Neutralen und Sauren überwiegt **66**, da sein pK_a -Wert oberhalb des Wertes von **67** liegt [$pK_a(66) = 8$, $pK_a(67) = 3.6$]. Die im Alkalischen dominierende neutrale Form **65** reagiert rasch mit O_2 zum Immonium-Ion **68** und O_2^\bullet ($k_{107} = 3.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ohne daß ein intermedial gebildetes Peroxyl-Radikal nachweisbar wäre^[140]. Die Bildung von



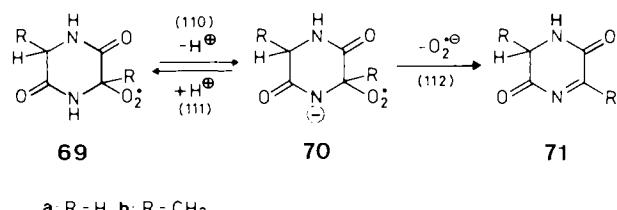
O_2^\bullet ist mit einer Leitfähigkeitsänderung der Lösung verbunden. Auch die nachfolgenden Reaktionen lassen sich pulsradiolytisch mit Konduktometrie gut verfolgen [Reaktionen (108)/(109)], $k_{108} = 2.8 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{109} = 4 \text{ s}^{-1}$. Reaktion (109) ist insofern von allgemeinem Interesse, da dieser Reaktionstyp bei der Kondensation von Aldehyden mit Aminen (eine Gleichgewichtsreaktion) eine Rolle spielt.



Auch die Peroxyl-Radikale der Aminosäuren eliminieren $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$. Für das Peroxyl-Radikal des Glycin-Zwitterions wird bei pH 7.9 eine Eliminierungsgeschwindigkeit von $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ gemessen^[209].

Unter den Peptiden wurden bisher ausführlich nur Glycinanhydrid, Alaninanhydrid und Sarcosinanhydrid untersucht^[65, 147, 210, 211]. Hydroxyl-Radikale abstrahieren in diesen Verbindungen einen an einen Ringkohlenstoff gebundene-

nen Wasserstoff, beim Sarcosinanhydrid auch mit 20 % Ausbeute einen Wasserstoff der exocyclischen Methylgruppen. Die entsprechenden Peroxyl-Radikale zeigen im Fall von Glycin- **69a** und Alaninanhydrid **69b** pK_a -Werte von 10.7 bzw. 11.2 [Gleichgewicht (110/111)], die sehr gut mit den aus dem σ^* -Wert des Peroxyl-Inkrement berechneten Werten übereinstimmen. Eine HO_2^\bullet -Eliminierung wie bei den korrespondierenden α -Hydroxyalkylperoxyd-Radikalen [Reaktion (71)] wird hier nicht beobachtet ($k < 0.1 \text{ s}^{-1}$), jedoch spalten die Peroxyl-Radikal-anionen **70** O_2^\bullet ab (**70a** mit $k_{112} = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, **70b** mit $3.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$). Der elektronen-

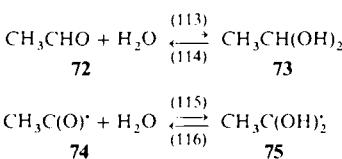


schiebende Effekt der Methylgruppe wirkt sich also sowohl auf den pK_a -Wert als auch auf die O_2^\bullet -Eliminierungsgeschwindigkeit aus. Bei der O_2^\bullet -Eliminierung werden die instabilen 3,4-Dehydropiperazin-2,5-dione **71** gebildet, deren H⁺- und OH⁻-katalysierte Wasseranlagerung gleichfalls pulsradiolytisch aufgeklärt werden konnte^[212]. Die Peroxyl-Radikale von Sarcosinanhydrid können $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$ nicht eliminieren und zerfallen daher nach zweiter Ordnung. Die Produkte wurden aufgeklärt und quantitativ bestimmt^[65].

Bei Proteinen wird nach $\cdot\text{OH}$ -radikalinduzierter Peroxyl-Radikalbildung die Kette gespalten. Interessanterweise scheinen hier „Sollbruchstellen“ zu existieren, die bewirken, daß die Verteilung der Bruchstücke nicht statistisch ist^[213]. Die Gründe für dieses Verhalten sind noch unbekannt.

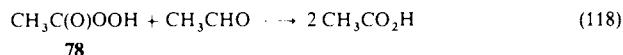
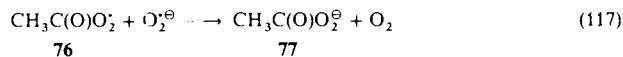
6.4. Aldehyde und Ketone

In wäßriger Lösung sind Aldehyde wie Formaldehyd und Acetaldehyd in beträchtlichem Maße hydratisiert. Bei Formaldehyd liegt das Gleichgewicht ganz stark auf der Seite des Hydrats. Seine Peroxyl-Radikalchemie ist daher in Abschnitt 6.2 beschrieben. Auch beim Acetaldehyd **72** spielt das Hydrat **73** eine große Rolle, denn bei 20 °C liegen 56 % des Aldehyds in dieser Form vor [Gleichgewicht (113/114)]. Reaktion (113) ist mit $k = 9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ relativ langsam. Wird durch H-Abstraktion das Acetyl-Radikal **74** gebildet, so erhöht sich die Geschwindigkeit der Hydratation um viele Größenordnungen ($k_{115} = 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), doch mag auch die Dehydratisierungsreaktion (116) im Radikal beschleunigt sein^[77, 214].

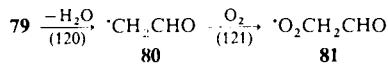
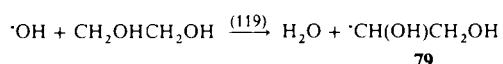


Bei der Reaktion mit Sauerstoff bildet sich ein Gemisch von Acetylperoxyd- **76** und Acetylhydratperoxyd-Radikalen. Die letzteren eliminieren rasch HO_2^\bullet (Abschnitt 6.2), so daß nach wenigen Mikrosekunden neben Acetylperoxyd- **76** auch

O_2^\ominus -Radikale vorliegen. Da **76** eines der stärksten Oxidantien unter den Peroxyl-Radikalen ist, reagiert es rasch mit O_2^\ominus zum Peracetat-Ion **77** ($k_{117} = 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Peressigsäure **78** reagiert mit Acetaldehyd zu zwei Mol Essigsäure ($k_{118} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[215]. In guter Übereinstimmung mit der Literatur wurde aus dem strahlenchemischen Experiment ein Wert von $1.5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt^[177].



Das Acetyl-Radikal **74** und das Formylmethyl-Radikal **80** sind Isomere, wobei **80** durch Wasserabspaltung aus dem 1,2-Dihydroxyethyl-Radikal **79** entsteht [Reaktion (120)]^[216–219]. Die Wasserabspaltung ist Säure/Base-katalysiert^[220–222].



Im Alkalischen ($\text{pH} \geq 12$) eliminiert das 1,2-Dihydroxyethyl-Radikal anion (Anion von **79**) rasch ($3.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) OH^\ominus ^[221], so daß bei niedriger O_2 -Konzentration ausschließlich (Formylmethyl)peroxy-Radikale **81** gebildet werden. Diese zerfallen bimolekular; Formaldehyd und Ameisensäure sind Hauptprodukte^[116].

Über das Acetonylperoxy-Radikal (aus Aceton + $\cdot\text{OH}$) liegt eine ausführliche Untersuchung vor^[223]. Neben anderen Reaktionen entsteht durch Fragmentierung nach bimolekularer Reaktion Formaldehyd und das schon oben erwähnte Acetyl-Radikal. Dieses ist die Vorstufe^[77] des ebenfalls beobachteten Kohlendioxids.

6.5. Carbonsäuren

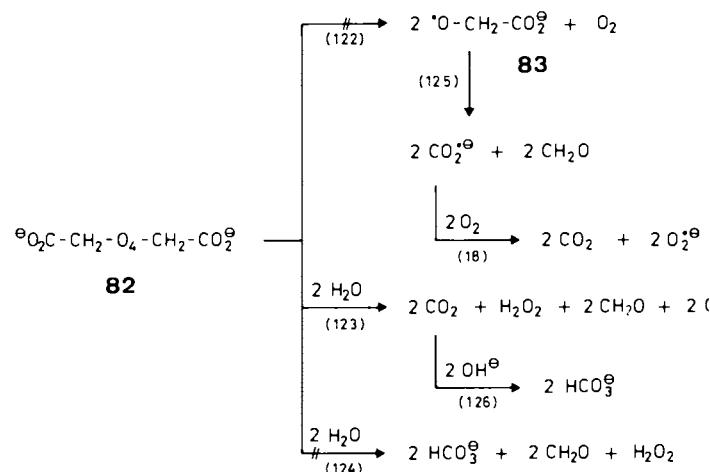
Das Radikal der Ameisensäure CO_2^\ominus ($\text{p}K_a(\text{CO}_2\text{H}) = 1.4$)^[224] reagiert rasch zu CO_2 und O_2^\ominus ^[37], ohne daß ein intermediäres Peroxyl-Radikal bisher nachgewiesen werden konnte [Reaktion (18)]. Vielleicht könnte dies mit Pulsradioolyseexperimenten gelingen, wenn durch hohen Sauerstoffdruck (Druckzelle) die Reaktion von CO_2^\ominus mit O_2 beschleunigt würde, und sich damit eine hohe Intermediatkonzentration aufbauen könnte. Der Zerfall wäre dann möglicherweise im Nanosekundenbereich beobachtbar.

Die Hauptprodukte der Peroxyl-Radikale des Acetat-Ions sind Glyoxylsäure, Glycolsäure, Formaldehyd und CO_2 ^[64, 182, 209, 225–228] (Tabelle 3). Da sehr viel mehr Glyoxylsäure als Glycolsäure gebildet wird, hat der Russell-Me-

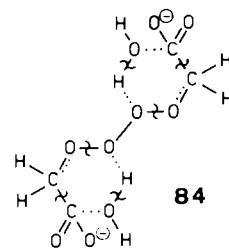
Tabelle 3. γ -Radiolyseprodukte von Natriumacetat (0.01 mol dm^{-3} , pH 7.8) [182] in $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$: 4:1-gesättigter Lösung und ihre G -Werte in Einheiten von $10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

Produkte	G	Produkte	G
Glyoxylsäure	2.8	Organische (Hydro)peroxide	0.7
Glycolsäure	0.7	Wasserstoffperoxid	2.6
Formaldehyd	1.4	Sauerstoffaufnahme	5.5
Kohlendioxid	1.4		

chanismus [Reaktion (82)] eine gegenüber Reaktion (83) untergeordnete Bedeutung, was auch die hohe H_2O_2 -Ausbeute bestätigt. Überraschend ist der Weg zu den Produkten Formaldehyd und CO_2 . Klassisch würde man den Zerfall des als Intermediat anzunehmenden Tetraoxids **82** in O_2 und zwei Oxyl-Radikale **83** formulieren [Reaktion (122)], wobei **83** schnell in CO_2^\ominus und Formaldehyd zerfallen sollte [Reaktion (125)]. CO_2^\ominus reagiert nach Reaktion (18) sofort zu CO_2 ,



und O_2^\ominus . Dieser Reaktionsweg konnte aber mit der Pulsradiolysemethode als Hauptweg ausgeschlossen werden^[182], da sich zwar im Verlauf des bimolekularen Zerfalls der Acetatoxy-Radikale etwas O_2^\ominus bildet, die Ausbeute aber viel zu klein ist, um die Formaldehyd- und CO_2 -Bildung auf diesem Weg zu erklären. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion als konzertierter Prozeß nach Reaktion (123). Einer der möglichen Übergangszustände wurde oben in Formel **56** dargestellt, deprotonierte Analoga und mehrstufige Prozesse sind ebenfalls zu diskutieren. Auf jeden Fall wird CO_2 gebildet, das erst langsam^[229] in Bicarbonat übergeht [Reaktion (126)]. Damit ist auch Reaktion (124) über den Übergangszustand **84**, der Ähnlichkeit mit **56** aufweist, ausgeschlossen.



Mit O_2^\ominus reagiert das Acetatoxy-Radikal unter Elektronenübertragung; die Reaktion mit dem HO_2^\cdot -Radikal führt über ein Tetraoxid zur C–C-Fragmentierung^[64].

Erwartungsgemäß ist wie bei der Essigsäure auch bei der Malonsäure ($\text{p}K_a(\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^\ominus) = 5.7$) der $\text{p}K_a$ -Wert des Peroxyl-Radikals (siehe Abschnitt 3.2) sehr viel geringer ($\text{p}K_a(\text{HCO}_2\text{CH}(\text{O}_2^\cdot)\text{CO}_2^\ominus) \leq 3$) als der der Säure^[64]. Dieser Wert stimmt gut mit dem aus dem σ^* -Wert der Peroxylgruppe berechneten $\text{p}K_a$ -Wert von 2.9 überein.

6.6. Lipide

Die radikalinduzierte Lipidperoxidation (Oxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren) wurde hauptsächlich in organischen Lösungsmitteln untersucht^[56], aber auch in wäßrigen Lösungen wurden interessante Ergebnisse erhalten. Die Salze der Fettsäuren sind in sehr verdünnten Lösungen weitgehend homogen gelöst, doch bei Überschreiten der kritischen Micellenkonzentration^[230], die z. B. für die Linolsäure bei 2.3×10^{-3} mol dm⁻³ liegt, beginnen die Fettsäuren, sich zu Aggregaten zusammenzulagern; bei höherer Konzentration bilden sich stäbchenförmige Micellen. Für Linolsäure liegt dieser zweite Übergang bei etwa 1.2×10^{-2} mol dm⁻³^[231].

Bei einer Initiation durch ·OH-Radikale werden primär nur wenige Radikale vom Pentadienyl-Typ **6** (siehe Abschnitt 3.1) gebildet (10%^[232]); der überwiegende Teil der ·OH-Radikale reagiert durch Addition an eine der Doppelbindungen. Diese Radikale wandeln sich, bei geeigneter Geometrie, intramolekular in Radikale vom Pentadienyl-Typ um. In den Micellen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Radikale in dieser Matrix langsamer, aber aufgrund der nun auch stattfindenden intermolekularen H-Transferreaktion nahezu quantitativ^[232–234]. Das sollte auch für die korrespondierenden Peroxyl-Radikale gelten.

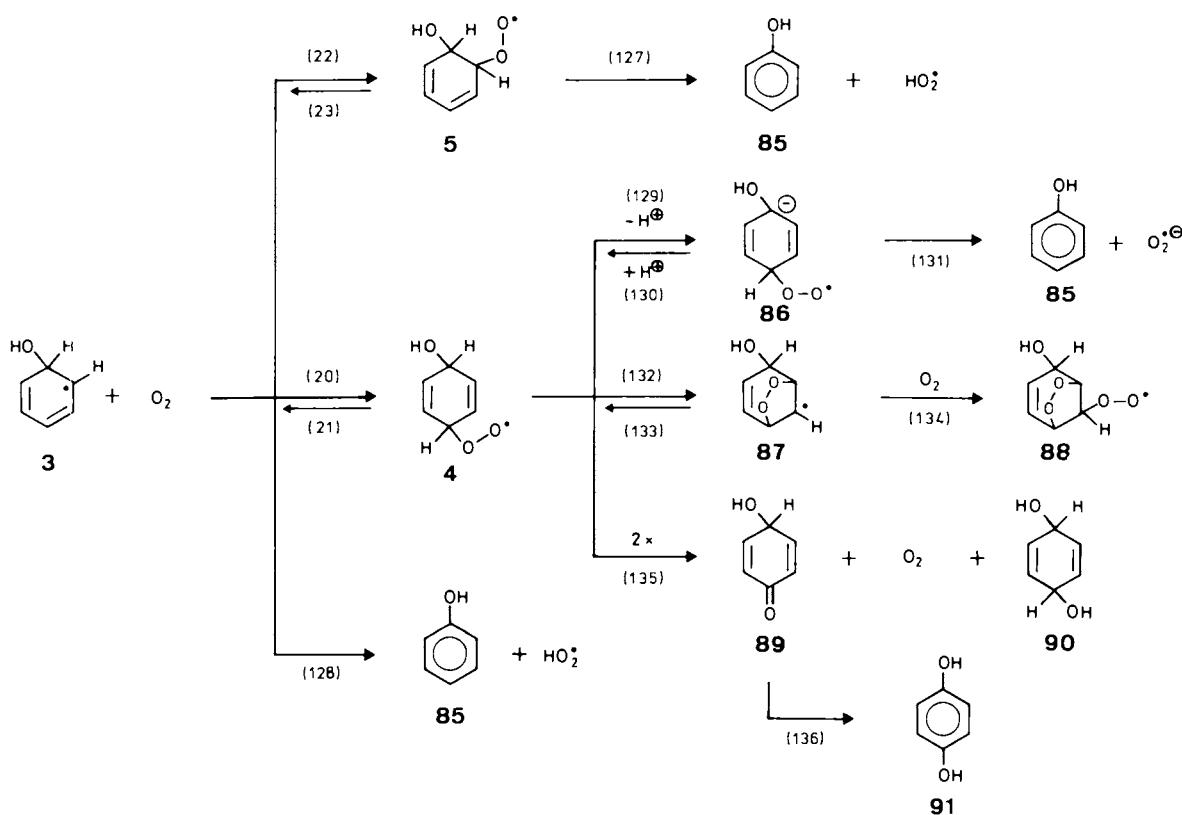
Die Lipidperoxidation ist eine Radikalkettenreaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine H-Übertragungsreaktion mit relativ hoher Aktivierungsenergie ist [Reaktion (26)]. Die Sauerstoffaddition an die Pentadienyl-Radikale **6** ist dagegen schnell ($k_{24} = 3 \times 10^8$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹), so auch die bimolekulare Termination der Lipidperoxyl-Radikale **7** ($2k \approx 10^7$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹)^[233]. Für diesen Reaktionstyp nimmt erwartungsgemäß die Kettenlänge sowohl mit steigender Temperatur als auch mit sinkender Stationär-

konzentration der Radikale, d. h. bei einer Radikalerzeugung durch Bestrahlung mit (Dosisleistung)^{-1/2}, zu^[231, 235]. Solange die Fettsäuren noch nicht aggregiert sind, ist die Kettenlänge klein und die Peroxidation ineffektiv. Beim Überschreiten der kritischen Micellen-Konzentration steigt die Kettenlänge stark an^[231, 236], ein zweiter Anstieg wird beim Übergang zu stäbchenförmigen Micellen gefunden^[231]. Basierend auf der Überlegung, daß bimolekulare Termination hauptsächlich über zwei monomere Peroxyl-Radikale oder durch die Reaktion eines monomeren mit einem micellaren Peroxyl-Radikal verläuft, eine Termination über zwei micellare Peroxyl-Radikale dagegen aber unwahrscheinlich ist, konnte aus Pulsradiolyssdaten abgeschätzt werden, daß die monomeren Peroxyl-Radikale mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 8 \times 10^8$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ in die Micellen eingebaut werden, sie aber auch mit 1.6×10^5 s⁻¹ wieder verlassen^[232].

Über die Produkte der strahleninduzierten Lipidperoxidation in wäßriger Lösung ist nur wenig bekannt; Materialbilanzen wurden bisher nicht erhalten^[237, 238]. Die Sauerstoffaufnahme ist wesentlich höher, als die Bildung von organischen Hydroperoxiden und von Malondialdehyd erwarten läßt^[238]. Aus welcher Reaktion das beim Zerfall der Fett säureperoxyl-Radikale gebildete HO₂/O₂^{·-} ($G \approx (2.2 - 4.7) \times 10^{-7}$ mol J⁻¹)^[239] stammt, ist noch nicht bekannt.

6.7. Benzol und seine Derivate

Benzol und seine Derivate addieren rasch ·OH-Radikale und H'-Atome. Dabei entstehen Radikale vom Cyclohexadienyl-Typ, beispielsweise **3**. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, kann die Addition von Sauerstoff an diese Radikale reversibel sein [Reaktionen (20)–(23)]. Beim unsubstituierten Cy-



clohexadienyl-Radikal (gewonnen aus der Reaktion von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit 1,4-Cyclohexadien^[240]) ist jedoch die nachfolgende HO_2^\bullet -Eliminierung analog zu Reaktion (127) oder aber die direkte H-Übertragung von diesem Radikal auf O_2 unter unmittelbarer Bildung von HO_2^\bullet [Reaktion (128)] so rasch ($k > 8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ^[58]), daß eine Rückspaltung nicht mehr nachgewiesen werden kann. Für die Autoxidation von Cyclohexadien wurden diese Reaktionen schon früher diskutiert^[241, 242]. Alternativ zu einer elektrocyclischen HO_2^\bullet -Eliminierung wäre in dem polaren Lösungsmittel Wasser auch ein Zerfall in ein O_2^\bullet -Radikal und ein Cyclohexadienyl-Kation denkbar; dieser Zerfalls weg konnte jedoch ausgeschlossen werden^[58]. Bei der HO_2^\bullet -Eliminierung muß ein Übergangszustand gebildet werden, in dem sich der zu eliminierende Wasserstoff und das terminale Sauerstoffatom der Peroxyl-Radikalfunktion sehr nahe kommen können. Von den zwei möglichen Peroxyl-Radikalen **4** und **5** gilt dies für **5** (Abstand ca. 1.8 Å), nicht jedoch für **4** (Abstand ca. 3.9 Å). Die Ausbeute an dem HO_2^\bullet -Eliminierungsprodukt (Benzol aus dem Hydroxycyclohexadienylperoxy-Radikal, Phenol **85** aus dem Hydroxycyclohexadienylperoxy-Radikal **5**) erreicht nur etwa 60% des erwarteten Wertes^[27] (siehe auch frühere strahlenchemische Untersuchungen dieses Systems^[243–251]). Die HO_2^\bullet -Abspaltung ist somit nicht die einzige unimolekulare Reaktion. Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß Fragmentprodukte mit einem bis sechs Kohlenstoffatomen entstehen (insgesamt etwa dreißig). Ihre Bildung wird auf die intermediären Endoperoxide **87** und **88** [Reaktionen (132)–(134)] zurückgeführt.

Tabelle 4. γ -Radiolyse von Benzol in wäßriger Lösung^[27] (pH 6.5). $c(\text{Benzol}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{N}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{O}_2) = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Dosisleistung 0.14 Gy s^{-1} . G-Werte in Einheiten von $10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

Produkte	$G(\text{C}_6\text{H}_6)$	$G(\text{C}_6\text{D}_6)$
Phenol	3.1	2.3
Hydrochinon	0.1	0.07
3,6-Dihydroxy-1,4-cyclohexadien	0.1	0.07
Brenzkatechin	0.05	≤ 0.03
Mucondialdehyd	<0.01	<0.01
Fragmentprodukte mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen	2.2	3.0
Glyoxal	0.2	[a]
Acetaldehyd	0.3	[a]
Formaldehyd	0.7	0.9
Ameisensäure	0.9	1.4
Sauerstoffaufnahme	5.6	9.0
Wasserstoffperoxid	1.7	1.4
HO_2^\bullet	4.0 [b]	[a]

[a] Nicht bestimmt. [b] Mit der TNM-Methode (siehe Abschnitt 4) bestimmt.

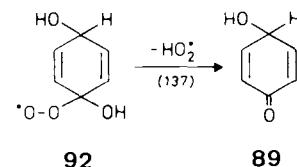
In dem Hydroxycyclohexadienyl-Radikal/ O_2 -System ist die HO_2^\bullet -Eliminierung mit $k \approx 800 \text{ s}^{-1}$ ^[27, 144] sehr viel langsamer als im unsubstituierten System. Aufgrund der Reaktionen (20)–(23) ist die Zerfallskonstante kleiner als die Geschwindigkeitskonstante, die der Reaktion (127) zuzuordnen ist. Unter Vernachlässigung von Reaktion (128) läßt sich ein Wert von etwa $k_{127} \approx 4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ abschätzen, d. h. nach diesen Korrekturen nähert sich die HO_2^\bullet -Eliminierungs geschwindigkeitskonstante aus **5** dem Wert, der für das unsubstituierte Peroxyl-Radikal gefunden wird. Der Weg (127) aus dem Gleichgewicht (22)/(23) konnte kinetisch nicht von einer neben den Gleichgewichten (20)/(21) und (22)/(23) langsam ablaufenden Reaktion (128) unterschieden werden, so

daß nicht geklärt werden konnte, auf welchem der beiden Wege Phenol gebildet wird. Die Tatsache, daß das perdeuterierte Benzol eine geringere Ausbeute an Phenol liefert als das undeuterierte und zugleich mehr Sauerstoff verbraucht, läßt sich auf den für die Reaktionen (127) und (128) zu erwartenden Isotopeneffekt zurückführen. Dieser bewirkt bei perdeuteriertem Benzol eine längere Lebensdauer des Peroxyl-Radikals **5** in bezug auf Reaktion (127) und begünstigt so das Abreagieren gemäß Reaktionsfolge (20 → 132 → 134), was eine erhöhte Sauerstoffaufnahme bewirkt. Bei hohem pH-Wert nähert sich die Ausbeute an Phenol dem G-Wert des primär angreifenden $\cdot\text{OH}$ -Radikals. Daraus folgt, daß auch das am C(4) deprotonierte 4-Hydroxy-2,5-cyclohexadienylperoxy-Radikal **86** O_2^\bullet eliminieren kann [Reaktionen (129) und (131)].

Bei der hohen Dosisleistung der Pulsradiolyse laufen noch weitere Reaktionen ab. Das bei weitem dominierende Peroxyl-Radikal **4** kann nun auch bimolekular terminieren [Reaktion (135)]. Produkte sind dann das Diol **90** und das über das kurzlebige 4-Hydroxy-2,5-cyclohexadienon **89** (als Zwischenstufe) entstehende Hydrochinon **91** [Reaktion (136)].

Es ist bemerkenswert, daß bei Erzeugung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen durch ein Fenton-Reagens Muconaldehyd als Produkt auftritt^[252]. Dagegen wird Muconaldehyd im radiolytischen System nicht gebildet ($\leq 0.5\%$)^[27]. Bei der Verwendung von $^{36}\text{O}_2$ im radiolytischen System wird erwartungsgemäß kein ^{18}O in das Phenol eingebaut, wohl aber im Fenton-System^[253]. Dies zeigt erneut die Schwierigkeiten, die bei der Interpretation von Resultaten auftreten können, die mit Fenton-Systemen erhalten werden.

Ganz ähnlich wie das Benzol verhält sich auch die Aminosäure Phenylalanin, deren Radikalchemie weitgehend von der Phenylgruppe bestimmt wird^[254]. Auch das Phenol/ $\cdot\text{OH}/\text{O}_2$ -System wurde pulsradiolytisch untersucht^[255]. Es wurde berichtet, daß die in diesem System gebildeten Peroxyl-Radikale **92** HO_2^\bullet eliminieren. Dabei soll ein nicht näher definiertes nichtradikalisches Intermediat entstehen, das sich zum Hydrochinon umlagert. Es könnte sich hierbei um das 4-Hydroxy-2,5-cyclohexadienon **89** handeln [Reaktion (137)]. Cyclohexadienone sind in Wasser in der Tat kurzlebig und lagern sich rasch in die entsprechenden Phenole um [Reaktion (136)]^[256, 257].

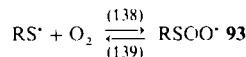


Es wurde oben erwähnt, daß die Hydroxycyclohexadienyl-Radikale einiger Benzolderivate, z. B. des Benzonitrils, im Pulsradiolyseexperiment keine oder nur eine geringe Reaktion mit Sauerstoff erkennen lassen. Das wird auch durch Sauerstoffaufnahmemessungen bei niedriger Dosisleistung ($^{60}\text{Co}-\gamma$ -Radiolyse) bestätigt^[58].

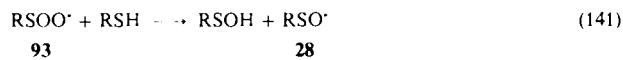
6.8. Schwefelverbindungen

Die einfachsten Schwefel-Radikale, die Thiyl-Radikale, reagieren sehr rasch mit Sauerstoff, jedoch ist die entstehen-

de RS-O₂[·]-Bindung sehr schwach, so daß sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht einstellt^[260] [Reaktionen (138) und (139)], das bei Luftsättigung [$c(O_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$] noch nicht auf der Seite der Thiylperoxyxl-Radikale **93** liegt^[258]. Diese zeigen eine deutliche Absorption bei etwa 540 nm^[259], wodurch sie beobachtbar sind. Sie wurden jüngst auch ESR-spektroskopisch nachgewiesen^[71].



Sehr viel energieärmer als **93** ist jedoch sein Isomer, das Sulfonyl-Radikal RS(O)O[·] **94**, mit einer berechneten Energiedifferenz von etwa 210 kJ mol⁻¹^[260]. Es ist daher anzunehmen, daß **93** sich in **94** umlagert. Photolytisch läuft diese Isomerisierung leicht ab^[261, 262], eine thermische Umlagerung wird jedoch durch die beträchtliche Aktivierungsenergie^[260] so verlangsamt, daß die stark exotherme Reaktion (140) mit der Pulsradiolysetechnik bei Raumtemperatur nicht mehr mit guter Sicherheit bestimmt werden kann ($k_{140} < 10^4 \text{ s}^{-1}$ ^[258]). Erschwert wird die Messung dieser unimolekularen Umlagerung durch bimolekulare Terminationen (**93** + **93**; **93** + RS[·]; RS[·] + RS[·]) sowie eine Reaktion von **93** mit dem Thiol, die zu Sulfinyl-Radikalen **28** führen kann [Reaktion (141)]. Für das Auftreten von **28** in bestrahlten Thiol/O₂-Systemen liegen aus ESR-Messungen bei tiefen Temperaturen gute Hinweise vor^[71, 262–265]. Auch diese Reaktion kann nicht sehr schnell sein. Für das 2-Mercaptoethanol-System wurde vorläufig ein Wert von $k_{141} \approx 5 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt^[266]. Wie für einen so kom-



plexen Mechanismus zu erwarten ist, hängen die Ausbeuten der Produkte im 2-Mercaptoethanol-System stark von der Thiol- und der Sauerstoff-Konzentration ab (Tabelle 5 und Abb. 6).

Zwei Hauptprodukte fallen besonders auf: das Disulfid und die Sulfinsäure; daneben finden sich auch noch nennenswerte Mengen an Schwefelsäure. Insbesondere wird aber kaum Sulfinsäure gebildet. Das bedeutet, daß eine Oxidation über die RSO₂[·]-Stufe hinaus stattfinden muß. ESR-Messungen bei tiefen Temperaturen geben Hinweise darauf, daß die RS(O)O[·]-Radikale mit Sauerstoff zu RSO₄²⁻-Radikalen reagieren^[262]. Diese Intermediate könnten Vorstufen von Sulfinsäure und Schwefelsäure sein. Details sind aber noch nicht bekannt.

In alkalischer Lösung, wenn ausreichend Thiolat-Ionen im Gleichgewicht vorhanden sind, werden das Disulfid-Ra-

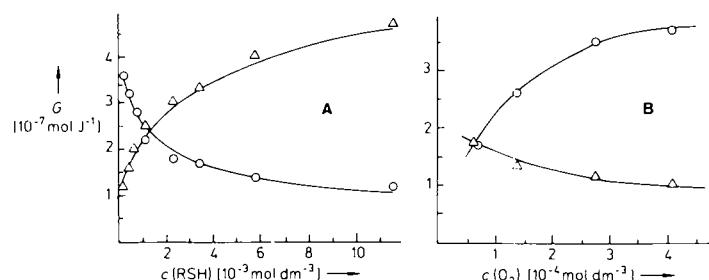


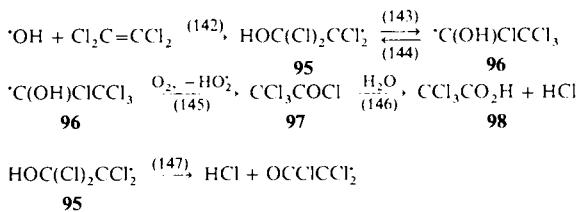
Abb. 6. γ -Radiolyse von 2-Mercaptoethanol in wässriger Lösung [258] (pH 5.6. Dosisleistung 0.3 mol J^{-1} , Begasung mit N_2O_2). Konzentrationsabhängigkeiten der G-Werte des Disulfids (Δ) und der Sulfinsäure (\circ). **A:** als Funktion der Thiolkonzentration: $c(O_2) = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. **B:** als Funktion der Sauerstoffkonzentration: $c(\text{RSH}) = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

dikalanion [Reaktion (65)]^[267] und seine Reaktion mit Sauerstoff zunehmend wichtig [Reaktion (66)]^[268, 269]. Das O₂[·]-Radikal kann dann mit dem Thiolat-Ion eine Radikalkettenreaktion eingehen (Abschnitt 4).

In der Radikalchemie des Schwefels spielen Radikalkationen eine große Rolle ($\text{R}_2\text{S}^{+\bullet}$, $(\text{R}_2\text{S})_2^{+\bullet}$, RSSR^{·+}). Wie auch andere Radikalkationen^[270–272] zeigen diese keine oder nur eine geringe Reaktivität gegenüber Sauerstoff^[273].

6.9. Halogenverbindungen

Die Peroxyl-Radikalchemie der Halogenverbindungen hat aus zwei Gründen besondere Aufmerksamkeit erregt. Die bekannte Lebertoxizität dieser Verbindungsklasse, zu der auch einige Anästhetika gehören (z. B. das Halothan), wird teilweise auf die Reaktionen intermediär auftretender Peroxyl-Radikale zurückgeführt^[74]; zum anderen sind diese Verbindungen Intermediate beim Ozonabbau ('OH-Radikalroute) der nunmehr auch im Grundwasser allgegenwärtigen Haloethene^[274, 275]. Bei der Addition von 'OH-Radikalen an halogenierte Ethylene bilden sich 'OH-Adduktradikale **95**, die rasch umlagern können [Reaktion (143)]. Diese



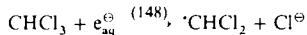
Umlagerung wird postuliert, da (über **96** und **97** als Zwischenstufen) als Endprodukt Trichloressigsäure **98** gefunden wird [Reaktionen (145) und (146)]^[275]. In Konkurrenz zur Umlagerung und O₂-Addition kann **95** HCl abspalten [Re-

Tabelle 5. γ -Radiolyse von 2-Mercaptoethanol in wässriger Lösung [258] ($c(\text{N}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-2}$, $c(O_2) = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 5.7). Dosisleistung 0.3 Gys^{-1} . Produkte und ihre G-Werte in Einheiten von $10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

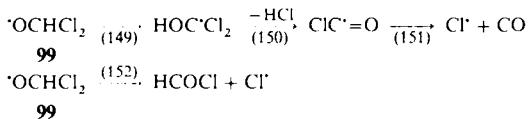
$c(\text{RSH})$	$2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.12 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.12 \times 10^{-2} \text{ M}$
RSO ₃ H	3.7	1.2	HCHO	0.7
RSSR	1.2	4.9	CH ₃ CHO	0.2
RSO ₂ H	0.09	0.08	HOCH ₂ CHO	0.12
H ₂ SO ₄	0.79	0.65	OHCCCHO	0.10
HCOOH	0.10	0.15		

aktion (147)]. Diese Reaktion ist nach pulsradiolytischen Untersuchungen sehr schnell ($k_{147} > 7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)^[276].

Halogenierte Peroxyl-Radikale werden auch durch die Reaktion von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit partiell halogenierten Ethanen gebildet^[277]. Ein weiterer Weg zu diesen Intermediaten ist durch das solvatisierte Elektron gegeben^[74, 78, 277, 278], das mit Halogenverbindungen unter dissoziativem Elektroneneinfang reagiert [z. B. Reaktion (148)]. Die in den bimole-



kularen Terminationsreaktionen entstehenden Oxyl-Radikale **99** können zwei Zerfallswege zeigen: 1,2-H-Verschiebung und β -Fragmentierung [Reaktionen (149) und (152)].



Aufgrund der gegenüber der C–Cl-Bindung schwächeren C–Br-Bindung ist in bromhaltigen Oxyl-Radikalen die β -Fragmentierung der ausschließliche Zerfallsweg^[278, 279]. In der Peroxyl-Radikalchemie halogenierter Ethane wird auch eine Spaltung der C–C-Bindung gefunden, eine Reaktion, deren Mechanismus noch nicht im Detail geklärt ist^[280].

6.10. Nucleinsäuren und ihre Bausteine

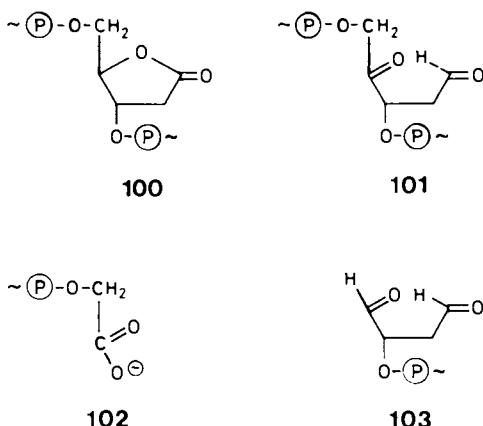
In der lebenden Zelle können radikalinduzierte Veränderungen DNA-Mutationen und Carcinogenese auslösen, ja zum reproduktiven Zelltod führen. Letzterer ist das Ziel der Krebstherapie, da die unkontrollierte Vermehrung der Krebszellen und nicht ihre Gegenwart an sich die eigentliche Gefahr darstellt. Aus diesem Grund wurde das Gebiet der radikalinduzierten DNA-Veränderungen mit besonderem Nachdruck bearbeitet^[7].

In der Zelle können die meisten DNA-Schäden enzymatisch repariert werden. Jedoch verhindert ein nichtreparierter DNA-Doppelstrangbruch die Weitergabe der vollen Information an die Tochterzellen, was meist eine Zellvermehrung verhindert. Nicht reparierte Basenveränderungen können im Prinzip zu einer Punktmutation führen. In der Zelle kann die Strahlenenergie von der DNA absorbiert werden (*direkter Effekt*) oder aber von dem sie umgebenden Wasser (*indirekter Effekt*), wobei die in den Reaktionen (6)–(10) gebildeten $\cdot\text{OH}$ -Radikale, solvatisierten Elektronen und H $^\bullet$ -Atome mit der DNA reagieren. Der direkte Effekt ist noch wenig untersucht, doch über den indirekten Effekt weiß man schon einiges^[7].

Die solvatisierten Elektronen und die H $^\bullet$ -Atome reagieren nur mit den Nucleobasen. Auch die $\cdot\text{OH}$ -Radikale reagieren bevorzugt mit diesen, doch ein Anteil (etwa 10–20%) reagiert an der Zuckerkomponente^[281] (bei Poly(U) 7%^[282]). Die Bildung der Zucker-Radikale führt dann zu Kettenbrüchen, und unveränderte Nucleobasen werden freigesetzt. Einige Zucker-Radikale, die einen Einzelstrangbruch bewirken, können mit dem komplementären Strang reagieren und so einen Doppelstrangbruch erzeugen^[283]. In der DNA ist in Abwesenheit von O₂ der Kettenbruch hauptsächlich auf eine β -Eliminierung der Phosphatgruppen aus dem C(4')-Radikal zurückzuführen^[284, 285] (siehe auch^[286–288]). Dieser Pro-

zeß ist jedoch so langsam, daß in Gegenwart von O₂ das korrespondierende Peroxyl-Radikal gebildet wird.

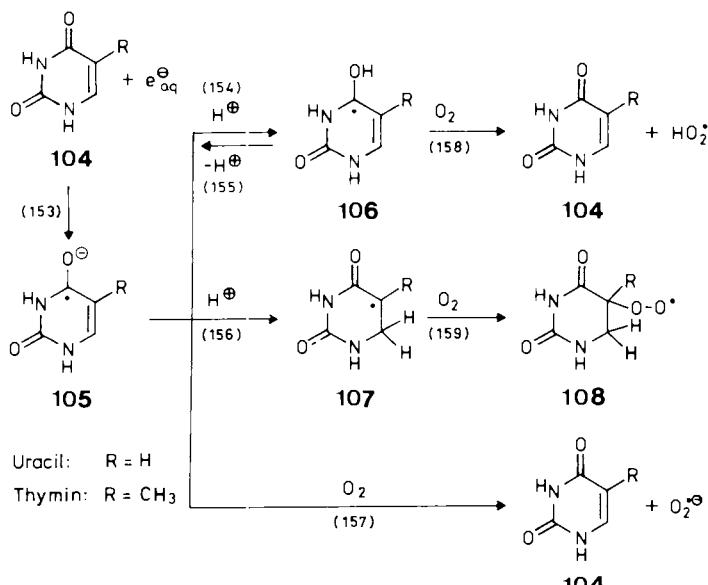
Ein radikalinduzierter Kettenbruch ist notwendigerweise mit einer chemischen Veränderung der Zuckerkomponente verknüpft. Eine Reihe solcher Zuckerprodukte wurde in bestrahlter DNA nachgewiesen (**100**–**103**)^[289–292]. Es ist nicht einfach, gezielt hauptsächlich nur ein einziges Zucker-Radikal selektiv zu erzeugen^[293]. Auf mechanistische Vorschläge, wie diese Produkte in der DNA gebildet werden, muß hier verzichtet werden (zu den Reaktionen der Peroxyl-Radikale der Alkylphosphate siehe^[294, 295]).



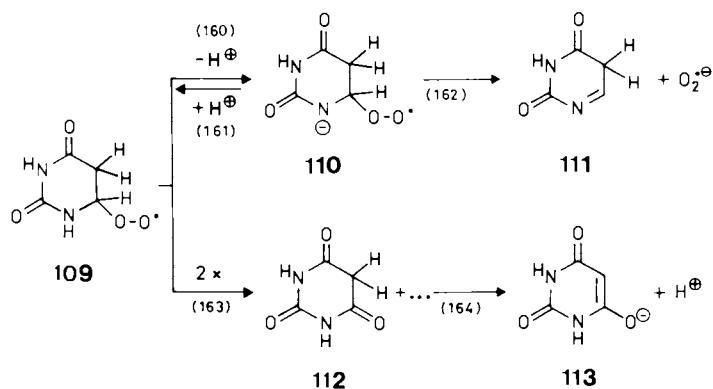
Die Basenradikale kann man in Modellsystemen, z. B. Untereinheiten der DNA, sehr viel besser untersuchen, doch sind die so gewonnenen Ergebnisse nicht mit voller Sicherheit auf die DNA übertragbar. So weiß man beispielsweise von dem Poly(U)-System, daß Basen-Radikale sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Sauerstoff mit der Zuckerkomponente reagieren. Diese Reaktionen führen zu Strangbrüchen und der Freisetzung unveränderter Basen^[282, 296–304]. In der DNA sind derartige H-Transferreaktionen weniger effizient. Dennoch haben die häufig sehr detaillierten Modelluntersuchungen auch für die DNA-Peroxyl-Radikalchemie beträchtliche Relevanz.

Bei der Reaktion des solvatisierten Elektrons mit einer Nucleobase entsteht das Elektronenaddukt. Im Fall der Derivate von Cytosin, Adenin und Guanin werden diese Elektronenaddukte rasch durch Wasser protoniert^[305–308]. Die nachfolgenden Reaktionen mit Sauerstoff sind noch nicht vollständig aufgeklärt^[305, 309]. Im Uracil/Thyminsystem **104** reagiert das Elektronenaddukt **105** langsamer mit Wasser [$pK_a(\mathbf{106}) \approx 7$ ^[310, 311]]. Es wird zunächst am Heteroatom protoniert [Reaktion (154)]. Die Protonierung an C(6) [Reaktion (156)] ist langsamer, aber die Deprotonierung zugleich viel schwieriger ($pK_a(\mathbf{107}) > 7$)^[312–314]. Dies führt dazu, daß schließlich **107** dominiert. Das Elektronenaddukt **105** selbst und seine O-protonierte Form **106** reagieren rasch mit Sauerstoff unter O₂[•]/HO₂[•]-Bildung und Restitution der Base **104** [Reaktionen (157) und (158)], ohne daß ein intermediäres Peroxyl-Radikal nachzuweisen ist. Die C-Protionierung [Reaktion (156)] kann durch Phosphatkatalyse beschleunigt werden^[313]; die resultierenden Radikale **107** reagieren mit O₂ [Reaktion (159)], ohne daß der Pyrimidinchromophor wieder zurückgebildet wird^[315].

Die zu **107** isomeren C(6)-yl-Radikale werden durch Addition eines H $^\bullet$ -Atoms gebildet^[316]; ebenso entstehen sie,



wenn $\cdot\text{OH}$ -Radikale mit dem Dihydrouracil zur Reaktion gebracht werden^[317]. Auch die Addition von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen an die Pyrimidine führen bevorzugt zu diesem Radikaltyp^[318, 319]. Bei ihrer Reaktion mit O_2 entstehen die Peroxyl-Radikale 109, die den Peptidperoxyl-Radikalen (Abschnitt 6.3) strukturell ähneln und ein entsprechendes Verhalten zeigen. Diese Peroxyl-Radikale eliminieren ebenso O_2^\ominus aus dem Anion 110. Dabei entstehen die sehr kurzlebigen Isopyrimidine 111 [Reaktionen (160)–(162)], deren Reaktionen mit Wasser produktanalytisch und pulsradiolytisch aufgeklärt wurden^[320, 321]. Da die O_2^\ominus -Eliminierung nur aus dem Anion 110 erfolgt und eine HO_2 -Eliminierung aus der neutralen Form 109 sehr langsam ist, zerfallen die Peroxyl-Radikale 109 im Säuren nach zweiter Ordnung, was zu einer anderen Produktverteilung führt. So wird aus 109 neben anderen Produkten die Ketoform der Barbitursäure 112 gebildet [Reaktion (163)]. Als C-H-acide Verbindung dissoziiert sie trotz ihres niedrigen pK_a -Wertes von 4.0 nur relativ langsam [Reaktion (164)]^[322, 323], eine Reaktion, die auch sehr gut mit der Pulsradiolyse verfolgt werden kann^[229].



Die $\cdot\text{OH}$ -radikalinduzierte Radikalchemie der Purine führt zu konjugierten Radikalen mit hoher Spindichte am Heteroatom^[324]. Solche Radikale sind gegenüber Sauerstoff häufig unreaktiv. Es ist daher nicht verwunderlich, daß ein Teil der Purin-Radikale nicht mit Sauerstoff reagiert, was sowohl

durch Pulsradiolyse^[195, 325] als auch durch Messen der O_2 -Aufnahme während der Bestrahlung gezeigt wurde^[195].

In den Zellen spielt neben der enzymatischen Reparatur der geschädigten DNA auch eine schnellere chemische Reparatur der DNA-Radikale durch Thiole/Thiolat-Ionen eine bedeutende Rolle (Glutathion-Konzentration in der Zelle bis zu ca. 10^{-2} mol dm⁻³). Sie kann die gefährliche Bildung von DNA-Peroxyl-Radikalen unterdrücken^[6, 8, 326]; aber auch schon gebildete Peroxyl-Radikale können mit Thiolen reagieren, wie kürzlich für das DNA(Polyucleotid)/Thiol-System durch kinetische ESR-Spektroskopie nachgewiesen wurde^[301, 304, 327]. Da die Peroxyl-Radikale von Polymeren, z. B. die DNA-Peroxyl-Radikale, eine sehr lange Lebensdauer haben (bezogen auf eine bimolekulare Termination), muß in der Zelle ihre Reaktion mit dem in hoher Konzentration vorhandenen Glutathion sehr wichtig sein, d. h. daß die Endprodukte aus den Peroxyl-Radikalen im wesentlichen durch diese Reaktion bestimmt sind. In den Abschnitten 4 und 6.8 wurde auf die sehr komplexe Schwefel/Peroxyl-Radikalchemie hingewiesen. Aufgrund der sich hier abzeichnenden großen biologischen Bedeutung sollte der Frage der $\text{RO}_2^\ominus/\text{Thiol}(\text{Thiolat})$ -Reaktionen weitere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

7. Ausblick

Die vorgelegte Übersicht sollte einen Eindruck davon vermitteln, was strahlenchemische Techniken auf dem Gebiet der Peroxyl-Radikalchemie leisten können. Daß für diese Untersuchungen vor allem *verdünnte wäßrige Lösungen* eingesetzt werden, ist methodisch bedingt. Die sehr einfache Radiolyse von Wasser liefert nur drei Radikale, $\cdot\text{OH}$, H^\bullet und das solvatisierte Elektron, deren Reaktionen so geführt werden können, daß entweder nahezu ausschließlich (90%) RO_2^\ominus -Radikale oder in 100 proz. Ausbeute O_2^\ominus -Radikale entstehen. Die Möglichkeit, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten zu können, hat den Vorteil, daß sich selbst viele Kohlenwasserstoffe in den nötigen Konzentrationen lösen. Andernfalls lassen sich häufig Derivate finden, die ausreichend wasserlöslich sind. Ein Beispiel ist das Trolox C, ein durch Funktionalisierung wasserlösliches Analogon von Vitamin E.

Zur Untersuchung des in biologischen Systemen so wichtigen O_2^\ominus gibt es sicher keine bessere Methode. Die Vielfalt der neuen Reaktionen läßt eine sehr interessante Chemie erwarten; interessant vor allem auch deshalb, weil das O_2^\ominus mit einer Reihe von Übergangsmetall-Ionen sehr reaktive Komplexe bildet. Wichtig ist auch eine bessere Kenntnis der Chemie der Antioxidantien, nicht nur für das Verständnis der in der lebenden Zelle ablaufenden Prozesse, sondern auch für die Technik (z. B. die Lebensmitteltechnologie).

Trotz der guten Fortschritte beim Studium der radikalinduzierten DNA-Schädigung, die hier nur verkürzt dargestellt werden konnte, wird dieses Thema die Forschung noch weiter beschäftigen. Wegen ihrer langen Lebensdauer können diese Polymer-Radikale eine Reihe von unimolekularen Reaktionen eingehen, die in den niedermolekularen Modellsystemen nicht klar hervortreten^[138, 300, 303], da deren Peroxyl-Radikale sehr viel rascher bimolekular terminieren. Zur Klärung dieser Frage wird man auch synthetische Polymere heranziehen. Eine genaue Kenntnis von deren Peroxyl-

Radikalchemie ist ohne Zweifel von technischem Interesse^[45, 328].

In der Umwelttechnik werden zur Sanierung von Altlasten in zunehmendem Maße radikalbildende Agentien, z. B. Ozon, eingesetzt, um unerwünschte Schadstoffe aus Boden und Grundwasser zu entfernen. Für mechanistische Untersuchungen sind auch hier strahlenchemische Techniken die Methode der Wahl.

Eingegangen am 26. April 1991 [A 835]

- [1] K. U. Ingold, *Acc. Chem. Rev.* 2 (1969) 1–9.
[2] J. A. Howard in G. H. Williams (Hrsg.): *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol. 4, Logos, London 1972, S. 49–173.
[3] J. A. Howard, J. C. Sciaiano in H. Fischer (Hrsg.): *Landolt-Bornstein, Neue Serie, Gruppe II, Vol. 13d*, Springer, Berlin 1984, S. 5–431.
[4] G. Schwarz, *Muench. Med. Wochenschr.* 56 (1909) 1217–1218.
[5] H. Dertinger, H. Jung: *Molekulare Strahlenbiologie*, Springer, Berlin 1969.
[6] T. Alper: *Cellular Radiobiology*, University Press, Cambridge 1979.
[7] C. von Sonntag: *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor and Francis, London 1987.
[8] D. Schulte-Frohlinde, E. Bothe, *Int. J. Radiat. Biol.* 58 (1990) 603–611.
[9] B. N. Ames, *Science* 221 (1983) 1256–1264.
[10] E. F. Elstner: *Der Sauerstoff, Biochemie, Biologie, Medizin*, B. I. Wissenschaftsverlag, Mannheim 1990, S. 1–529.
[11] T. G. Gabig, B. M. Babior in L. W. Oberley (Hrsg.): *Superoxide Dismutase*, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1982, S. 1–13.
[12] M. N. Hamers, D. Roos in H. Sies (Hrsg.): *Oxidative Stress*, Academic, London 1985, S. 351–381.
[13] J. H. Forman, A. B. Fisher in R. A. Greenwald (Hrsg.): *CRC Handbook of Methods for Oxygen Radical Research*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, S. 359–364.
[14] B. Halliwell in L. W. Oberley (Hrsg.): *Superoxide Dismutase*, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1982, S. 89–123.
[15] R. Atkinson, A. C. Lloyd, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13 (1984) 315–444.
[16] J. Lelieveld, P. J. Crutzen, *Nature* 343 (1990) 227–233.
[17] G. V. Buxton, *Int. J. Radiat. Biol.* 59 (1991) 1–13.
[18] R. G. Zepp, J. Hoigné, H. Bader, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 443–450.
[19] J. Hoigné, H. Bader, *Water Res.* 10 (1976) 377–386.
[20] J. Hoigné in S. Stucki (Hrsg.): *Progress Technologies for Water Treatment*, Plenum, New York 1988, S. 121–143.
[21] P. Riesz, D. Berdahl, C. L. Christman, *Environ. Health Perspect.* 64 (1985) 233–252.
[22] A. Henglein, *Ultrasonics* 25 (1987) 6–16.
[23] H. J. H. Fenton, H. Jackson, *J. Chem. Soc. Trans.* 75 (1899) 1–11.
[24] G. Cohen in R. A. Greenwald (Hrsg.): *CRC Handbook of Methods for Oxygen Radical Research*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, S. 55–64.
[25] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.
[26] J. F. Mouret, M. Berger, C. Anselmino, M. Polverelli, J. Cadet, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* 91 (1991), im Druck.
[27] X.-M. Pan, M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, unveröffentlichte Ergebnisse.
[28] A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 439–443.
[29] A. Bernas, J. Blais, M. Gauthier, D. Grand, *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 383–386.
[30] A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg: *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
[31] I. G. Draganic, Z. D. Draganic: *The Radiation Chemistry of Water*, Academic, New York 1971.
[32] A. J. Swallow: *Radiation Chemistry. An Introduction*, Longman, London 1973.
[33] Farhataziz, M. A. Rodgers (Hrsg.): *Radiation Chemistry. Principles and Applications*, VCH, Weinheim 1987.
[34] J. W. T. Spinks, R. J. Woods: *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York 1990.
[35] G. V. Buxton in Farhataziz, M. A. Rodgers (Hrsg.): *Radiation Chemistry. Principles and Applications*, VCH, Weinheim 1987, S. 321–349.
[36] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 1041–1100.
[37] G. E. Adams, R. L. Willson, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2981–2987.
[38] A. O. Allen, B. H. J. Bielski in L. W. Oberley (Hrsg.): *Superoxide Dismutase*, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1982, S. 125–141.
[39] I. Fridovich in R. A. Greenwald (Hrsg.): *CRC Handbook of Methods for Oxygen Radical Research*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, S. 51–53.
[40] K. Asada, S. Kanematsu, *Agric. Biol. Chem.* 40 (1976) 1891–1892.
[41] B. H. J. Bielski, G. G. Shiu: *Oxygen Free Radicals and Tissue Damage* (*Ciba Found. Symp. 65*) Excerpta Medica, Amsterdam 1979, S. 43–56.
[42] N. Zhang, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4718–4722.
[43] P. Neta, R. E. Huie, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990) 413–513.
[44] K.-D. Asmus, E. Janata in J. H. Baxendale, F. Busi (Hrsg.): *The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis*, Reidel, Dordrecht 1982, S. 91–113.
[45] W. Schnabel, *Radiat. Phys. Chem.* 28 (1986) 303–313.
[46] M. Liphard, E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol.* 58 (1990) 589–602.
[47] D. J. Deeble, E. Bothe, H.-P. Schuchmann, B. J. Parsons, G. O. Phillips, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* C 45 (1990) 1031–1043.
[48] E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch.* C 37 (1982) 1191–1204.
[49] H. Christensen, K. Sehested, *Radiat. Phys. Chem.* 16 (1980) 183–186.
[50] G. V. Buxton, N. D. Wood, S. Dyster, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 1113–1121.
[51] C. von Sonntag in M. G. Simic, K. A. Taylor, J. F. Ward, C. von Sonntag (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Plenum, New York 1988, S. 47–54.
[52] A. Marchaj, D. G. Kelley, A. Bakac, J. H. Espenson, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4440–4441.
[53] E. I. Finkel'shtein, G. N. Gerasimov, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 58 (1984) 570–572.
[54] X.-M. Pan, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 45 (1990) 1337–1340.
[55] N. A. Porter, L. S. Lehman, B. A. Weber, K. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6447–6455.
[56] E. N. Frankel in M. G. Simic, K. A. Taylor, J. F. Ward, C. von Sonntag (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Plenum, New York 1988, S. 265–282.
[57] L. R. C. Barclay in F. Minisci (Hrsg.): *Free Radicals in Synthesis and Biology*, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 391–406.
[58] X.-M. Pan, C. von Sonntag, unveröffentlichte Ergebnisse.
[59] P. S. Nangia, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* 12 (1980) 29–42.
[60] M. Tamba, G. Simone, M. Quintiliani, *Int. J. Radiat. Biol.* 50 (1986) 595–600.
[61] C. A. Morgan, M. J. Pilling, J. M. Tulloch, R. P. Ruiz, K. D. Bayes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 78 (1982) 1323–1330.
[62] J. J. Russell, J. A. Seetula, D. Gutman, F. Danis, F. Caralp, P. D. Lightfoot, R. Lesclaux, C. F. Melius, S. M. Senkan, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3277–3283.
[63] D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant: *pK_a, prediction for organic acids and bases*, Chapman and Hall, New York 1981.
[64] M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5320–5323.
[65] O. J. Mieden, *Dissertation*, Universität Bochum 1989 (Schriftenreihe Max-Planck-Institut für Strahlenchemie Nr. 51).
[66] R. W. Fessenden, P. M. Carton, H. Shimamori, J. C. Sciaiano, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3803–3811.
[67] L. R. C. Barclay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6478–6485.
[68] K. Adamic, K. U. Ingold, J. R. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 922–923.
[69] E. Melamud, B. L. Silver, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1896–1900.
[70] E. Melamud, S. Schlick, B. L. Silver, *J. Magn. Reson.* 14 (1974) 104–111.
[71] S. G. Swarts, D. Becker, S. DeBolt, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 155–161.
[72] R. E. Huie, D. Brault, P. Neta, *Chem. Biol. Interact.* 62 (1987) 227–235.
[73] J. E. Packer, R. L. Willson, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 296–299.
[74] J. Möning, K.-D. Asmus in W. Bors, M. Saran, D. Tait (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Chemistry and Biology*, de Gruyter, Berlin 1984, S. 57–63.
[75] R. E. Huie, P. Neta, *Int. J. Chem. Kinet.* 18 (1986) 1185–1191.
[76] S. V. Jovanovic, M. G. Simic, K. A. Taylor, J. F. Ward, C. von Sonntag (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Plenum, New York 1987, 115–122.
[77] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5698–5701.
[78] M. Lal, C. Schöneich, J. Möning, K.-D. Asmus, *Int. J. Radiat. Biol.* 54 (1988) 773–785.
[79] P. Neta, R. E. Huie, S. Mossery, L. V. Shastri, J. P. Mittal, P. Maruthamuthu, S. Steenken, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4099–4104.
[80] J. E. Packer, T. F. Slater, R. L. Willson, *Nature* 278 (1979) 737–738.
[81] G. W. Buton, U. Wronski, L. Stone, D. O. Foster, K. U. Ingold, *Lipids* 25 (1990) 199–210.
[82] J. Möning, M. Göbl, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 647–651.
[83] C. Schöneich, A. Aced, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 375–376.
[84] P. S. Nangia, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1138–1142.
[85] J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3809–3815.
[86] J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 873–880.
[87] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 33 (1978) 329–331.

- [88] F. R. Mayo, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 193–201.
- [89] J. S. Valentine in W. S. Caughey (Hrsg.): *Biochemical and Clinical Aspects of Oxygen*. Academic, San Francisco 1979, S. 659–677.
- [90] D. T. Sawyer, J. S. Valentine, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 393–400.
- [91] A. A. Frimer in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups. Peroxides*, Wiley, Chichester 1983, S. 429–461.
- [92] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, *Int. J. Radiat. Biol.* 59 (1991) 291–319.
- [93] B. H. J. Bielski, H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 3836–3841.
- [94] J. Rabani, S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3736–3744.
- [95] D. Behar, G. Czapski, J. Rabani, L. M. Dorfman, H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 3209–3213.
- [96] G. C. Barker, P. Fowles, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 1661–1669.
- [97] B. H. J. Bielski, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1048–1050.
- [98] N. Getoff, M. Prucha, *Z. Naturforsch.* A 38 (1983) 589–590.
- [99] A. U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6516–6517.
- [100] A. A. Frimer in L. W. Oberley (Hrsg.): *Superoxide Dismutase*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1982, S. 83–125.
- [101] C. S. Foote, F. C. Shook, R. A. Abakerli, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2503–2504.
- [102] J. R. Kanofsky, H. Sugimoto, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3698–3699.
- [103] J. Rabani, W. A. Mulac, M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 53–70.
- [104] A. Henglein, J. Langhoff, G. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 980.
- [105] E. Bothe, M. N. Schuchmann, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 38 (1983) 212–219.
- [106] K. Sehested, J. Holeman, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1951–1954.
- [107] R. E. Bühler, J. Stachelin, J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2560–2564.
- [108] M. S. McDowell, J. H. Espenson, A. Bakac, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2232–2236.
- [109] J. Lind, X. Shen, G. Merenyi, B. I. Jonsson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7654–7655.
- [110] J. M. Gebicki, B. H. J. Bielski, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7020–7022.
- [111] D. T. Sawyer, M. S. McDowell, K. S. Yamaguchi, *Chem. Res. Toxicol.* 1 (1988) 97–100.
- [112] D. J. Deeble, B. J. Parsons, G. O. Phillips, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 54 (1988) 179–193.
- [113] G. Merenyi, J. Lind, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5412.
- [114] C. P. Nash, D. H. Volman, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5412–5413.
- [115] D. M. Golden, V. M. Bierbaum, C. J. Howard, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5413–5415.
- [116] D. J. Deeble, C. von Sonntag, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [117] M. Bouheroum, J. M. Bruce, E. J. Land, *Biochim. Biophys. Acta* 998 (1989) 57–62.
- [118] H. P. Misra, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 3170–3175.
- [119] M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, M. Hess, C. von Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), im Druck.
- [120] K.-D. Asmus, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 436–442.
- [121] I. Fridovich, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 147–159.
- [122] L. W. Oberley (Hrsg.): *Superoxide Dismutase*, CRS Press, Boca Raton, FL, USA 1982.
- [123] J. A. Fee in M. A. J. Rodgers, E. L. Powers (Hrsg.): *Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology*, Academic, New York 1981, S. 205–231.
- [124] D. Klug, J. Rabani, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 4839–4842.
- [125] D. Klug-Roth, I. Fridovich, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2786–2790.
- [126] M. Pick, J. Rabani, F. Yost, I. Fridovich, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7329–7333.
- [127] E. M. Fielden, P. B. Roberts, R. C. Bray, D. J. Lowe, G. N. Mautner, G. Rotilio, L. Calabrese, *Biochem. J.* 139 (1974) 49–60.
- [128] F. Lavelle, M. E. McAdam, E. M. Fielden, P. B. Roberts, K. Puget, A. M. Michelson, *Biochem. J.* 161 (1977) 3–11.
- [129] M. E. McAdam, F. Lavelle, R. A. Fox, E. M. Fielden, *Biochem. J.* 165 (1977) 81–87.
- [130] M. E. McAdam, E. M. Fielden, F. Lavelle, L. Calabrese, D. Cocco, G. Rotilio, *Biochem. J.* 167 (1977) 271–274.
- [131] M. E. McAdam, R. A. Fox, F. Lavelle, E. M. Fielden, *Biochem. J.* 165 (1977) 71–79.
- [132] J. A. Fee, G. J. McClune, P. O'Neill, E. M. Fielden, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 100 (1981) 377–384.
- [133] P. O'Neill, E. M. Fielden, D. Cocco, G. Rotilio, L. Calabrese, *Biochem. J.* 205 (1982) 181–187.
- [134] P. O'Neill, E. M. Fielden, D. Cocco, L. Calabrese, G. Rotilio in G. Cohen, R. A. Greenwald (Hrsg.): *Oxy Radicals and Their Scavenger Systems*, Elsevier, Amsterdam 1983, S. 316–319.
- [135] S. Goldstein, C. Michel, W. Bors, M. Saran, G. Czapski, *Free Radical Biol. Med.* 4 (1988) 295–303.
- [136] G. Czapski, S. Goldstein, *Free Radical Res. Commun.* 1 (1986) 157–161.
- [137] G. Koltzenburg zitiert in C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor and Francis, London 1987, S. 172.
- [138] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 42 (1987) 495–502.
- [139] M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 403–407.
- [140] S. Das, M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Chem. Ber.* 120 (1987) 319–323.
- [141] E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch.* B 35 (1980) 1035–1039.
- [142] E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 416–420.
- [143] E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch.* B 33 (1978) 786–788.
- [144] S. Das, O. J. Mieden, X.-M. Pan, M. Repas, M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, H. Zegota in M. G. Simic, K. A. Taylor, J. F. Ward, C. von Sonntag (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Plenum, New York 1988, S. 55–58.
- [145] Y. Ilan, J. Rabani, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1558–1565.
- [146] E. Bothe, M. N. Schuchmann, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Photochem. Photobiol.* 28 (1978) 639–644.
- [147] O. J. Mieden, M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Free Radical Res. Commun.* 6 (1989) 127–128.
- [148] A. Fish in D. Swern (Hrsg.): *Organic Peroxides*, Wiley Interscience, New York 1970, S. 181–198.
- [149] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1995–2000.
- [150] D. C. Nonhebel, J. C. Walton: *Free Radical Chemistry. Structure and Mechanism*, University Press, Cambridge 1974, S. 405.
- [151] A. J. Bloodworth, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 523–527.
- [152] J. E. Bennett, J. A. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4008–4010.
- [153] P. D. Bartlett, G. Guaraldi, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4799–4801.
- [154] K. Adamic, J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3803–3808.
- [155] J. E. Bennett, D. M. Brown, B. Mile, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 397–405.
- [156] J. A. Howard, J. E. Bennett, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 2374–2377.
- [157] J. A. Howard, *ACS Symp. Ser.* 69 (1978) 413–432.
- [158] E. Furimsky, J. A. Howard, J. Selwyn, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 677–680.
- [159] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 780–784.
- [160] J. E. Bennett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 3247–3252.
- [161] S. L. Khursan, V. S. Martemyanov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 40 (1989) 253–258.
- [162] S. L. Khursan, V. S. Martemyanov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 40 (1989) 269–275.
- [163] P. S. Bailey: *Ozonation in Organic Chemistry. Olefinic Compounds*, Academic, London 1978, S. 57.
- [164] P. S. Nangia, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* 12 (1980) 43–53.
- [165] H. P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 217–221.
- [166] G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871–3877.
- [167] S.-H. Lee, G. D. Mendenhall, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4318–4323.
- [168] M. Nakano, K. Takayama, Y. Shimizu, Y. Tsuji, H. Inaba, T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1974–1975.
- [169] Q. Niu, G. D. Mendenhall, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1656–1657.
- [170] J. E. Bennett, R. Summers, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1377–1379.
- [171] G. D. Mendenhall, E. M. Y. Quinga, *Int. J. Chem. Kinet.* 17 (1985) 1187–1190.
- [172] D. Weltwisch, E. Janata, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 146–153.
- [173] V. M. Berdnikov, N. M. Bazhin, V. K. Fedorov, O. V. Polyakov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* 13 (1972) 986–987.
- [174] B. C. Gilbert, R. G. G. Holmes, H. A. H. Laue, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 1047–1052.
- [175] B. C. Gilbert, R. G. G. Holmes, R. O. C. Norman, *J. Chem. Res. Synop.* 1977, 1.
- [176] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem.* 16 (1981) 289–295.
- [177] L. Batt, *Int. Rev. Phys. Chem.* 6 (1987) 53–90.
- [178] S. Sacho, L. Radom, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 845–853.
- [179] K. Y. Choo, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* 13 (1981) 833–844.
- [180] C. Walling, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3368–3375.
- [181] B. C. Gilbert, P. D. R. Marshall, R. O. C. Norman, N. Pineda, P. S. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1392–1400.
- [182] M. N. Schuchmann, H. Zegota, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 40 (1985) 215–221.
- [183] H. Zegota, M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5589–5593.
- [184] G. Meissner, A. Henglein, G. Beck, *Z. Naturforsch.* B 22 (1967) 13–19.
- [185] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [186] Wir danken K. U. Ingold für diesen Hinweis.
- [187] A. L. J. Beckwith, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 230–234.
- [188] K.-D. Asmus, H. Möckel, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1218–1221.
- [189] E. Bothe, G. Behrens, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch.* B 32 (1977) 886–889.
- [190] T. Söylemez, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 391–394.
- [191] A. Piesiak, M. N. Schuchmann, H. Zegota, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 1262–1267.
- [192] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 149–156.
- [193] G. Mark, M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem. Photobiol. A* 55 (1990) 157–168.
- [194] U. Gröllmann, W. Schnabel, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 1215–1226.

- [195] M. Isildar, M. N. Schuchmann, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 41 (1982) 525–533.
- [196] R. A. McClelland, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5860–5866.
- [197] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1977, 1958–1963.
- [198] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Aqua (London)* 38 (1989) 311–317.
- [199] B. L. Dunicz, D. D. Perrin, D. W. G. Style, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 1210–1215.
- [200] C. N. Satterfield, L. C. Casc, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 998–1001.
- [201] H. Heusinger, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 185 (1987) 106–110.
- [202] H. Heusinger, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 185 (1987) 447–456.
- [203] M. S. Akhlaq, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 379–383.
- [204] H. B. Lamberts, P. Alexander, *Biochim. Biophys. Acta* 88 (1964) 642–644.
- [205] P. Myint, D. J. Deeble, P. C. Beaumont, S. M. Blake, G. O. Phillips, *Biochim. Biophys. Acta* 925 (1987) 194–202.
- [206] M. Lal, *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 92 (1985) 105–112.
- [207] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 34 (1978) 397–400.
- [208] S. Das, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 505–513.
- [209] S. Abramovitch, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1562–1565.
- [210] E. Hayon, M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6781–6786.
- [211] O. J. Mieden, C. von Sonntag in P. Beaumont, D. J. Deeble, B. Parsons, C. Rice-Evans (Hrsg.): *Free Radicals, Metal Ions and Biopolymers*, Richeleau, London 1989, S. 85–89.
- [212] O. J. Mieden, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1989, 2071–2078.
- [213] H. Schuessler, K. Schilling, *Int. J. Radiat. Biol.* 45 (1984) 267–281.
- [214] D. J. Nelson, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2186–2195.
- [215] J. T. Allan, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2714–2716.
- [216] N. M. Bazhin, E. V. Kuznetsov, N. N. Bubnov, V. V. Voevodskii, *Kinet. Catal. (Ergl. Transl.)* 7 (1966) 643–645.
- [217] R. Livingston, H. Zeldes, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4333–4336.
- [218] F. Seidler, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 780–781.
- [219] C. von Sonntag, E. Thoms, *Z. Naturforsch. B* 25 (1970) 1405–1407.
- [220] K. M. Bansal, M. Grätzel, A. Henglein, E. Janata, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 16–19.
- [221] S. Steenken, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 595–599.
- [222] S. Steenken, M. J. Davies, B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1003–1010.
- [223] H. Zegota, M. N. Schuchmann, D. Schulz, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1015–1022.
- [224] G. V. Buxton, R. M. Sellers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 69 (1973) 555–559.
- [225] W. M. Garrison, H. R. Haymond, W. Bennett, S. Cole, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1282.
- [226] W. M. Garrison, H. R. Haymond, W. Bennett, S. Cole, *Radiat. Res.* 10 (1959) 273–282.
- [227] L. Josimovic, I. Draganic, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 5 (1973) 505–512.
- [228] L. R. Josimovic, I. G. Draganic, V. M. Markovic, *Glas. Hem. Drus. Beograd* 41 (1976) 75–79.
- [229] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1184–1186.
- [230] B. Lindemann, H. Wennerström, *Top. Curr. Chem.* 87 (1980) 1–83.
- [231] M. AlSheikhly, M. G. Simic, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3103–3106.
- [232] L. K. Patterson, K. Hasegawa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 951–956.
- [233] K. Hasegawa, L. K. Patterson, *Photochem. Photobiol.* 28 (1978) 817–823.
- [234] L. K. Patterson in M. A. J. Rodgers, E. L. Powers (Hrsg.): *Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology*, Academic, New York 1981, S. 89–96.
- [235] M. Al-Sheikhly, M. G. Simic in C. Rice-Evans, B. Halliwell (Hrsg.): *Free Radicals: Methodology and Concepts*, Richeleau, London 1988, S. 481–497.
- [236] J. M. Gebicki, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2443–2445.
- [237] J. A. Raleigh, W. Kremers, B. Gaboury, *Int. J. Radiat. Biol.* 31 (1977) 203–213.
- [238] J. A. Raleigh in T. L. Walden, Jr., H. N. Hughes (Hrsg.): *Prostaglandin and Lipid Metabolism in Radiation Injury*, Plenum, New York 1987, S. 3–27.
- [239] M. I. AlSheikhly, M. G. Simic in G. Rotilio (Hrsg.): *Superoxide and Superoxide Dismutase in Chemistry, Biology and Medicine*, Elsevier, New York 1986, S. 32–34.
- [240] X.-M. Pan, E. Bastian, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1201–1205.
- [241] J. A. Howard, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 785–792.
- [242] D. G. Hendry, D. Schuetze, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7123–7127.
- [243] M. Daniel, G. Scholes, J. Weiss, *J. Chem. Soc.* 1956, 832–834.
- [244] E. V. Barelko, L. I. Kartasheva, P. D. Novikov, M. A. Proskurnin: *Proc. All-Union Conf. Radiat. Chem. Inst. 1957* (1959) 81–85.
- [245] J. Loeff, G. Stein, *J. Chem. Soc.* 1963, 2623–2633.
- [246] L. I. Kartasheva, A. K. Pikaev, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 41 (1967) 1534–1536.
- [247] T. K. K. Srinivasan, I. Balakrishnan, M. P. Reddy, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2071–2073.
- [248] I. Balakrishnan, M. P. Reddy, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 850–855.
- [249] L. I. Kartasheva, A. K. Pikaev, *High Energy Chem. (Engl. Transl.)* 6 (1972) 76–77.
- [250] I. Balakrishnan, M. P. Reddy, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 1273–1279.
- [251] G. Ramanan, *J. Indian Chem. Soc.* 53 (1976) 957–964.
- [252] L. Latrino, A. Zaccaria, B. D. Goldstein, G. Witz, *J. Free Radicals Biol. Med.* 1 (1985) 363–371.
- [253] G. Cohen, S. E. Ofolile in G. Cohen, R. A. Greenwald (Hrsg.): *Oxy Radicals and Their Scavenger Systems*, Elsevier, New York 1983, S. 74–83.
- [254] D. Wang, C. von Sonntag in J. J. Raffi, J.-J. Belardo (Hrsg.): *Potential New Methods of Detection of Irradiated Food*, Commission of the European Communities, Luxembourg 1991, S. 207–212.
- [255] O. I. Micic, M. T. Nenadovic, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 940–944.
- [256] R. Bausch, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, R. Benn, H. Dreeskamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 418–419.
- [257] R. Benn, H. Dreeskamp, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1002–1009.
- [258] C. von Sonntag, X. Zhang, H.-P. Schuchmann, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 91 (1991), im Druck.
- [259] G. G. Jayson, D. A. Stirling, A. J. Swallow, *Int. J. Radiat. Biol.* 19 (1971) 143–156.
- [260] C. Chatgilialoglu, M. Guerra in C. Chatgilialoglu, K.-D. Asmus (Hrsg.): *Sulfur-Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology*, Plenum, New York 1990, S. 31–36.
- [261] M. D. Sevilla, M. Yan, D. Becker, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 155 (1988) 405–410.
- [262] M. D. Sevilla, D. Becker, M. Yan, *Int. J. Radiat. Biol.* 57 (1990) 65–81.
- [263] M. D. Sevilla, D. Becker, S. Swarts, J. Herrington, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 144 (1987) 1037–1042.
- [264] D. Becker, S. Swarts, M. Champagne, M. D. Sevilla, *Int. J. Radiat. Biol.* 53 (1988) 767–786.
- [265] M. D. Sevilla, M. Yan, D. Becker, S. Gillich, *Free Radical Res. Commun.* 6 (1989) 99–102.
- [266] C. von Sonntag, N. Zhang, H.-P. Schuchmann, *Int. J. Radiat. Biol.* 59 (1991) 585.
- [267] G. E. Adams, G. S. McNaughton, B. D. Michael in G. R. A. Johnson, G. Scholes (Hrsg.): *The Chemistry of Ionization and Excitation*, Taylor and Francis, London 1967, S. 281–293.
- [268] P. C. Chan, B. H. J. Bielski, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5504–5508.
- [269] J. L. Redpath, *Radiat. Res.* 54 (1973) 364–374.
- [270] K. Sehested, J. Holman, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 651–653.
- [271] J. Holman, K. Sehested, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1642–1644.
- [272] D. J. Deeble, M. N. Schuchmann, S. Steenken, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8186–8192.
- [273] K. Schäfer, M. Bonifacic, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2777–2780.
- [274] G. R. Peyton, F. Y. Huang, J. L. Burleson, W. H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 448–453.
- [275] W. H. Glaze, *Environ. Health Perspect.* 69 (1986) 151–157.
- [276] R. Köster, K.-D. Asmus, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 1108–1116.
- [277] M. Lal, J. Möning, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, 1639–1644.
- [278] K.-D. Asmus, D. Bahnemann, K. Krischer, M. Lal, J. Möning, *Life Chem. Rep.* 3 (1985) 1–15.
- [279] M. Lal, H. S. Mahal, *Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 599–603.
- [280] K.-D. Asmus, M. Lal, J. Möning, C. Schöneich in M. G. Simic, K. A. Taylor, J. F. Ward, C. von Sonntag (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Plenum, New York 1989, S. 67–73.
- [281] G. Scholes, R. L. Willson, M. Ebert, *J. Chem. Soc. D* 1969, 17–18.
- [282] D. J. Deeble, D. Schulz, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 49 (1986) 915–926.
- [283] M. A. Siddiqi, E. Bothe, *Radiat. Res.* 112 (1987) 449–463.
- [284] M. Dizdaroglu, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2277–2278.
- [285] F. Beesk, M. Dizdaroglu, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 36 (1979) 565–576.
- [286] G. Behrens, G. Koltzenburg, A. Ritter, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol.* 33 (1978) 163–171.
- [287] G. Behrens, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. C* 37 (1982) 1205–1227.
- [288] G. Koltzenburg, G. Behrens, D. Schulte-Frohlinde, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7311–7312.
- [289] M. Dizdaroglu, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. C* 30 (1975) 826–828.
- [290] M. Dizdaroglu, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 32 (1977) 481–483.
- [291] M. Dizdaroglu, D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. C* 32 (1977) 1021–1022.
- [292] W. D. Henner, L. O. Rodriguez, S. M. Hecht, W. A. Haseltine, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 711–713.
- [293] A. Hissung, M. Isildar, C. von Sonntag, H. Witzel, *Int. J. Radiat. Biol.* 39 (1981) 185–193.

- [294] M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 699 - 704.
- [295] M. N. Schuchmann, H. Zegota, C. von Sonntag in W. Bors., M. Saran, D. Tait (Hrsg.): *Oxygen Radicals in Chemistry and Biology*, de Gruyter, Berlin 1984, S. 629 - 635.
- [296] D. G. E. Lemaire, E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol.* 45 (1984) 351 - 358.
- [297] D. G. E. Lemaire, E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol.* 51 (1987) 319 - 330.
- [298] D. J. Deeble, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 46 (1984) 247 - 260.
- [299] C. P. Murthy, D. J. Deeble, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. C* 43 (1988) 572 - 576.
- [300] M. Adinarayana, E. Bothe, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol.* 54 (1988) 723 - 737.
- [301] E. Bothe, G. Behrens, E. Böhm, B. Sethuram, D. Schulte-Frohlinde, *Int. J. Radiat. Biol.* 49 (1986) 57 - 66.
- [302] D. Schulte-Frohlinde, E. Bothe, *Z. Naturforsch. C* 39 (1984) 315 - 319.
- [303] D. J. Deeble, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 49 (1986) 927 - 936.
- [304] K. Hildenbrand, G. Behrens, D. Schulte-Frohlinde, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 18 (1987) 147 - 153.
- [305] A. Hissung, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 35 (1979) 449 - 458.
- [306] A. Hissung, C. von Sonntag, D. Veltwisch, K.-D. Asmus, *Int. J. Radiat. Biol.* 39 (1981) 63 - 71.
- [307] K. J. Visscher, M. P. de Haas, H. Loman, B. Vojnovic, J. M. Warman, *Int. J. Radiat. Biol.* 52 (1987) 745 - 753.
- [308] C. von Sonntag, X.-M. Pam, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [309] C. von Sonntag, in W. A. Glass, M. Varma (Hrsg.): *Proceedings of the Conference at Woods Hole (1990)*, im Druck.
- [310] E. Hayon, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 4881 - 4892.
- [311] L. M. Theard, F. C. Peterson, L. S. Myers, Jr., *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3815 - 3821.
- [312] S. Das, D. J. Deeble, M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 46 (1984) 7 - 9.
- [313] D. J. Deeble, S. Das, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5784 - 5788.
- [314] H. M. Novais, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1 - 6.
- [315] D. J. Deeble, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 51 (1987) 791 - 796.
- [316] S. Das, D. J. Deeble, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. C* 40 (1985) 292 - 294.
- [317] M. N. Schuchmann, S. Steenken, J. Wroblewski, C. von Sonntag, *Int. J. Radiat. Biol.* 46 (1984) 225 - 232.
- [318] S. Fujita, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2540 - 2545.
- [319] D. K. Hazra, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4380 - 4386.
- [320] M. Al-Sheikhly, A. Hissung, H.-P. Schuchmann, M. N. Schuchmann, C. von Sonntag, A. Garner, G. Scholes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 601 - 608.
- [321] M. N. Schuchmann, M. Al-Sheikhly, C. von Sonntag, A. Garner, G. Scholes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 1777 - 1780.
- [322] M. Eigen, G. Ilgenfritz, W. Kruse, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1623 - 1638.
- [323] H. Koffer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 819 - 821.
- [324] S. Steenken, *Chem. Rev.* 89 (1989) 503 - 520.
- [325] R. L. Willson, *Int. J. Radiat. Biol.* 17 (1970) 349 - 358.
- [326] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in C. Chatgilialoglu, K.-D. Asmus (Hrsg.): *Sulfur-centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology*, Plenum, New York 1990, S. 409 - 414.
- [327] D. Schulte-Frohlinde, G. Behrens, A. Oenal, *Int. J. Radiat. Biol.* 50 (1986) 103 - 110.
- [328] W. Schnabel: *Polymer Degradation. Principles and Practical Applications*, Hanser, München 1981.

VCH-Register-Bibliothek

VCH

biblio

Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PCs lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

30-Jahre-Aufsatzzregister – gedruckt und auf Diskette –

Die Aufsätze der Angewandten Chemie gehören zu den meistzitierten Chemieveröffentlichungen eines Jahres, und viele sind Klassiker der Chemieliteratur geworden. Seit dreißig Jahren erscheinen sie zudem auf Deutsch und Englisch. Dieses Jubiläum und der Wunsch, den Zugriff auf diese wichtigen Dokumente der rasanten Entwicklung unseres Fachs zu erleichtern, waren der Auslöser für ein 30-Jahre-Aufsatzzregister. Dieses Register, das zugleich Wörter- und Geschichtsbuch ist, bietet Ihnen:

1. Ein Verzeichnis aller Autoren mit Kennzeichnung der Hauptautoren und Angabe des Aufsatztitels in Englisch.
2. Ein englisches Stichwortregister mit den Hauptautoren als Schlüsselinformation.
3. In beiden Teilregistern die vollständige Information über Erscheinungsjahr sowie erste und letzte Seitenzahl des Aufsatzen in der deutschen und der englischen Ausgabe.

Die elektronische Version des Registers können Sie auf 5-1/4-Zoll- und 3-1/2-Zoll-Disketten erhalten.

Wenn Sie sofort bestellen, sparen Sie ca. 30%, denn bis zum Jahresende gilt der Subskriptionspreis von DM 68,- (plus Versandkosten). Bestellen Sie bitte telefonisch oder schriftlich bei der Redaktion oder bei VCH, Software und Datenbanken, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Tel. 0 62 01/6 02-271, Telefax 0 62 01/6 02-3 28.