

Rotationsspektroskopie an Mischungen von Trimethylamin und Fluor: Identifikation des Ionenpaares $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ in der Gasphase**

Hannelore I. Bloemink, Stephen A. Cooke, John H. Holloway und A. C. Legon*

Reaktionen zwischen elementarem Fluor und organischen Verbindungen sind berüchtigt für ihre Heftigkeit. Als Mechanismus wird eine Kettenreaktion diskutiert, die mit der leichten homolytischen Spaltung des Fluormoleküls beginnt. Im Folgeschritt (Kettenfortpflanzung) wird vermutlich ein Wasserstoffatom einer CH_n -Gruppe abstrahiert, wobei $\cdot\text{CH}_{n-1}$ und HF in einer stark exothermen und daher schwer zu kontrollierenden Reaktion gebildet werden. Entsprechend treten als Reaktionsprodukte überwiegend HF, CF_4 und Kohlenstoff auf. Dagegen führt der für die heterolytische Spaltung $\text{F}_2 = \text{F}^+ + \text{F}^-$ notwendige hohe Energiebetrag von 1370 kJ mol^{-1} [1] dazu, daß das Fluor(1+)-Ion, F^+ , in Gasphasenreaktionen gewöhnlich nicht auftritt. Gibt es dennoch Reaktionen, in denen die heterolytische Spaltung des Fluormoleküls in Betracht gezogen werden muß?

Wir beschreiben hier die Identifizierung und Charakterisierung eines von Trimethylamin und Fluor gebildeten Gasphasenkomplexes. Die Interpretation der spektroskopischen Konstanten, die aus der Analyse der Rotationsspektren von drei Isotopomeren gewonnen wurden, führte zu dem Schluß, daß die beobachtete Spezies am besten durch einen inneren Mulliken-Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ zu beschreiben ist. Ein F^+ -Ion ist folglich aus dem F_2 -Molekül zu der Lewis-Base gewandert. Dies ist ein überraschender Befund, nicht nur wegen der schwierig zu bewerkstellenden heterolytischen Dissoziation des Fluormoleküls, sondern auch, weil in allen bisher untersuchten Komplexen $\text{B} \cdots \text{F}_2$ ($\text{B} = \text{NH}_3$, [2] HCN , [3] CH_3CN , [4] H_2S [5] und H_2O , [6] die Wechselwirkung zwischen der Lewis-Base und F_2 nur sehr schwach war.

Das Rotationsspektrum des Komplexes $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$ wurde mit einem Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer [7] mit Pulsationsdüse [8] aufgenommen. Diese besteht aus einem Paar konzentrischer, nahezu gleich endender Röhren. Sie stellen sicher, daß die beiden Komponenten (Trimethylamin strömt kontinuierlich durch das innere Rohr, und ein F_2/Ar -Gemisch strömt gepulst durch das äußere Rohr) sich nicht mischen, bevor sie gleichzeitig in die evakuierte Fabry-Pérot-Meßzelle des Spektrometers expandieren. Der Grund für die effektive Unterdrückung der Produktion von atomarem Fluor – und damit auch der eingangs erwähnten heftigen Kettenreaktionen – durch eine Schnellmischdüse wurde bereits beschrieben. [6]

Das Rotationsspektrum des Isotopomers $[(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N}, \text{F}_2]$ im Grundzustand ist charakteristisch für einen gestreckten, symmetrischen Rotor, in dem die Hauptsymmetrieachse durch den ^{14}N ($I = 1$)-Kern verläuft. Die Analyse der Quadrupol-Hyperfeinstruktur der Übergänge $J = 2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2, 4 \leftarrow 3$ und $5 \leftarrow 4$ des ^{14}N -Kerns ermöglichte die Berechnung der Rotationskonstanten B_0 , der Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J und D_{JK} sowie

der Quadrupolkopplungskonstanten $\chi(^{14}\text{N})$ (Tabelle 1). Die Feinstruktur ist jedoch nur partiell aufgelöst, da die Kopplung mit den verschiedenen anderen $I = 1/2$ -Kernen (H und F) zusammen mit den kleinen Werten für $\chi(^{14}\text{N})$ und D_{JK} zu einem komplexen und überladenen Spektrum führte. Die Analyse je-

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten des Grundzustands der Isotopomere von $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$.

	$[(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N}, \text{F}_2]$	$[(\text{CH}_3)_3^{15}\text{N}, \text{F}_2]$	$[(\text{CD}_3)_3^{14}\text{N}, \text{F}_2]$ [a]	$(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N} \cdots \text{F}_2$ [b]
B_0 [MHz]	1736.7453(7)	1731.9475(5)	1550.045(2)	1274.5
D_J [kHz]	0.288(13)	0.295(13)	0.21(3)	2.0
D_{JK} [kHz]	6.38(8)	6.16(5)	–	–
$\chi(^{14}\text{N})$ [MHz]	–1.73(1)	–	–	~ -5.0

[a] Nur die ($K = 0$)-Übergänge wurden für die Berechnung von B_0 und D_J verwendet. Siehe auch die Diskussion im Text. [b] Die abgeschätzten Vergleichswerte in dieser Spalte beziehen sich auf den nicht vorliegenden Modellkomplex mit schwacher Bindung $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$. Siehe auch die Diskussion im Text.

der einzelnen Quadrupolkomponente des ^{14}N -Kerns basiert daher auf einer jeweils gemittelten Resonanzfrequenz für jede teilaufgelöste Feinstruktur. Ebenfalls bestimmt wurden die spektroskopischen Konstanten von $[(\text{CH}_3)_3^{15}\text{N}, \text{F}_2]$ und $[(\text{CD}_3)_3^{14}\text{N}, \text{F}_2]$ (Tabelle 1). Im Fall des letzteren Isotopomers schloß die durch die neun D ($I = 1$)-Quadrupolkerne verursachte Komplexität des Spektrums eine detaillierte Analyse aus. Nur die jeweils höchste Frequenzkomponente, hervorgerufen durch den ($K = 0$)-Übergang, wurde für die Berechnung der aufgeführten B_0 - und D_J -Werte genutzt.

Um die Struktur der beobachteten Spezies $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$ zu belegen, verglichen wir zuerst die gemessenen spektroskopischen Konstanten (Tabelle 1) mit denen, die für einen Komplex mit schwacher intermolekularer Bindung der Art $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ zu erwarten wären. Die intermolekulare Streck-schwingungskonstante k_σ für jede Art von $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Komplex ist klein. [2–6] Als größter Wert wurde $k_\sigma = 4.70(3) \text{ Nm}^{-1}$ für $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ gemessen, was in der selben Größenordnung wie für Komplexe der Art $\text{Rg} \cdots \text{HX}$ liegt, wobei Rg ein inertes Gasatom ist. [9] Die Abhängigkeit der Zentrifugalverzerrungskonstante D_J eines schwachen, symmetrisch-gestreckten Komplexes $\text{B} \cdots \text{F}_2$ von k_σ beschreibt Gleichung (a). [10] $\text{B} \cdots \text{F}_2$ ist dabei

$$D_J = (16\pi^2\mu B_0^3/k_\sigma)\{1 - B_0/B_B - (B_0/B_{F_2})\} \quad (\text{a})$$

aus starren, strukturell nicht verzerrten Untereinheiten aufgebaut. B_0 , B_B und B_{F_2} sind die Rotationskonstanten des Komplexes sowie der Moleküle $\text{B}^{[11]}$ und F_2 . [12] $\mu = m_B m_{F_2} / (m_B + m_{F_2})$. Wird der für einen schwachen Komplex $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ abgeschätzte B_0 -Wert (s. Tabelle 1) eingesetzt, und geht man von $k_\sigma \approx 5 \text{ Nm}^{-1}$ aus, so erhält man $D_J^{\text{ber.}} \approx 2.0 \text{ kHz}$. Der beobachtete Wert für D_J ist aber um den Faktor sieben kleiner und zeigt, daß der beobachtete Komplex eine sehr viel stärkere Bindung hat als erwartet.

Die Werte $r(\text{B} \cdots \text{F})$ eines jeden untersuchten Komplexes $\text{B} \cdots \text{F}_2$ [2–6] liegen dicht an der Summe der van-der-Waals-Radien ($\sigma(\text{F}) + \sigma(\text{B})$ Å) von F und dem Acceptoratom B, was die Annahme einer schwachen Bindung stützt. Wird also $r(\text{N} \cdots \text{F}) = 2.65 \text{ Å}$ vorausgesetzt (etwas kürzer als z. B. die für $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ gefundenen $2.71(1) \text{ Å}$ [12]) und eine nicht verzerrte Struktur für $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{[11]}$ und F_2 [12] angenommen, so kann der in Tabelle 1 aufgeführte B_0 -Wert für das Modell $(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N} \cdots \text{F}_2$ berechnet werden. Der Vergleich des berechneten Wertes $B_0^{\text{ber.}}$ mit dem beobachteten Wert für B_0 zeigt, daß

[*] Prof. A. C. Legon, Dr. H. I. Bloemink, S. A. Cooke
Department of Chemistry, University of Exeter
Stocker Road, Exeter EX4 4QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1392/263434
E-mail: ACLegon@exeter.ac.uk

Prof. J.H. Holloway, Department of Chemistry, University of Leicester

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Science Research Council (Forschungsprojekt und Stipendium für S.A.C.) gefördert.

der hier untersuchte Komplex ein viel kleineres Trägheitsmoment hat als erwartet. Um den gemessenen B_0 -Wert an das Modell des schwach gebundenen Komplexes anzupassen, wäre eine Bindungslänge von $r(\text{N} \cdots \text{F}) = 1.97 \text{ \AA}$ notwendig, was um 0.9 \AA kürzer als $\sigma(\text{N}) + \sigma(\text{F})$ ist.

Weiterhin sollte die Quadrupolkopplungskonstante des ^{14}N -Kerns im Falle des Modellkomplexes $(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N} \cdots \text{F}_2$ nur etwas kleiner sein als $\chi_0(^{14}\text{N}) = -5.502(3) \text{ MHz}$ für das freie Molekül,^[13] was hauptsächlich auf die Nullpunktschwingung der $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Untereinheit im Komplex zurückzuführen ist. So wurde zum Beispiel für den schwach gebundenen Komplex $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HCCH}$ ($k_\sigma = 5.86(2) \text{ Nm}^{-1}$) der Wert $\chi(^{14}\text{N}) = -4.918(3) \text{ MHz}$ gemessen,^[14] und ähnliche Werte sollten für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ zu erwarten sein. Der beobachtete Unterschied von $\Delta\chi = \chi(^{14}\text{N}) - \chi_0(^{14}\text{N}) = 3.77 \text{ MHz}$ ist aber wesentlich größer (s. Tabelle 1).

Der Vergleich der Werte für B_0 , D_J und $\chi(^{14}\text{N})$ in Tabelle 1 zeigt eindeutig, daß es sich hier nicht um einen schwach gebundenen Komplex $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ handelt. Doch all diese Werte können verstanden werden, wenn im Rahmen des VB-Formalismus (VB = valence bond) ein Ionenpaar $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ den Hauptbeitrag zur Bindung liefert. Dann würde k_σ den für ein Ionenpaar typischen Wert annehmen, wie die aus der Bestimmung von D_J erhaltenen k_σ -Werte von 82 oder 67 Nm^{-1} für $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{Br}^-$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{I}^-$.^[15] Das Äquivalent zu Gleichung (a) für den Ionenpaar-Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ ist Gleichung (b), wobei B_+ die Rotations-

$$D_J = (16\pi^2\nu B_0^3/k_\sigma)\{1 - B_0/B_+\} \quad (\text{b})$$

konstante des Kations ist. Für B_+ kann ein Wert von 5035 MHz abgeschätzt werden, wenn F^+ modellhaft mit einem Abstand von $r(\text{N}-\text{F}) = 1.365 \text{ \AA}$ auf die C_3 -Achse des nicht verzerrten $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Moleküls plazierte wird, wie im Falle von NF_3 .^[16] Wird nun $k_\sigma \approx 70 \text{ Nm}^{-1}$ in Gleichung (b) eingesetzt, so resultiert für D_J ein Wert von $\approx 0.2 \text{ kHz}$, was viel näher an den gemessenen Werten liegt als der für das Modell $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ geschätzte Wert (s. Tabelle 1).

Die für den Komplex $[(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N}, \text{F}_2]$ gemessene Differenz $\Delta\chi(^{14}\text{N}) = \chi(^{14}\text{N}) - \chi_0(^{14}\text{N}) = 3.77 \text{ MHz}$ ist sogar größer als die für die Trimethylammoniumsalze $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HX}]$, mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) in der Gasphase gemessenen. Der anteilige Beitrag f der Ionenpaarstruktur im Falle von $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ wurde mit der Quadrupolkopplungskonstante des X-Kerns abgeschätzt.^[15] In Abbildung 1 ist $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ gegen f für die Komplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{X}^-$ aufgetragen, und der $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ -Wert des Komplexes $[(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N}, \text{F}_2]$ ist als horizontale, gestrichelte Linie wiedergegeben. Letzterer entspricht einem f -Wert von ca. 1 und ist in Einklang mit dem Vorliegen eines Ionenpaares der Art $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$.

Ein solches Ionenpaar $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ sollte ein starkes Dipolmoment μ aufweisen. Flygare et al.^[17] konnten zeigen, daß das Emissionssignal eines Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometers mit Pulsationsdüse für einen solchen Komplex in der Zeitdomäne ein Maximum durchläuft, wenn die Einstrahlungsenergie P_{in} erhöht wird. Am Maximum ist $P_{\text{in}}^{1/2} \kappa \tau_p$ eine Konstante, in der τ_p die Pulslänge der Mikrowellen ist und $\kappa = \langle J'K'F'|\mu|J''K''F''\rangle$ das Rotationsübergangsmoment. Beim Vergleich von P_{in} , das Maxima für die Übergänge von $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ zeigte, läßt sich ein Verhältnis von 1:6 für die Übergangsmomente der beiden Komplexe abschätzen. Wird für $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ ein elektrisches Dipolmoment μ von ca. 1.6 D angenommen (etwas größer als der für freies NH_3), so entspricht das einem grob abgeschätzten Wert von 10 D für $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$.

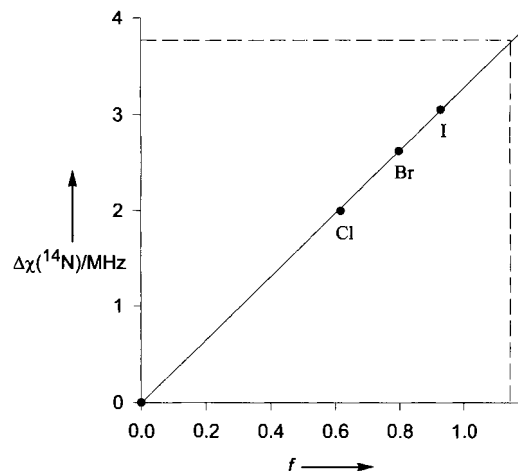
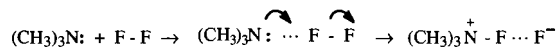


Abb. 1. Auftragung von $\Delta\chi(^{14}\text{N}) = \chi(^{14}\text{N}) - \chi_0(^{14}\text{N})$ einiger Trimethylammoniumsalze gegen f (ionischer Anteil an der Bindung). Die horizontal verlaufende gestrichelte Linie entspricht dem für $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$ berechneten $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ -Wert.

Für eine letzte Bestätigung des Ionenpaar-Komplex-Modells können die Trägheitsmomente der drei untersuchten Isotopomere des Komplexes (s. Tabelle 1) verwendet werden, um die Abstände $r(\text{N} \cdots \text{F}_i)$ und $r(\text{F}_i \cdots \text{F}_a)$ (i = inneres, a = äußeres F-Atom) zu berechnen. Dies setzt allerdings voraus, daß die Geometrie der $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Einheit unverändert bleibt, wenn sich F_2 entlang der C_3 -Achse nähert, um schließlich $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ zu bilden. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergaben sich die Werte $1.29(4) \text{ \AA}$ für $r(\text{N} \cdots \text{F}_i)$ und $2.32(4) \text{ \AA}$ für $r(\text{F}_i \cdots \text{F}_a)$. Auch wenn die Fehler dieser Abstände wegen ihrer hohen Korrelation recht groß sind, liegt doch $r(\text{N} \cdots \text{F}_i)$ signifikant nahe an dem Wert $r(\text{N}-\text{F}) = 1.365 \text{ \AA}$ für NF_3 ^[16] und $r(\text{F}_i \cdots \text{F}_a)$ signifikant über dem Wert $r(\text{F}-\text{F}) = 1.41744(6) \text{ \AA}$ für F_2 .^[12] Damit stimmen auch die bestimmten Bindungslängen mit dem vorgeschlagenen Ionenpaar-Modell überein. Offensichtlich wird F_2 im vorliegenden Fall heterolytisch gespalten, während es sich dem Stickstoffatom der $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Einheit entlang der C_3 -Achse nähert, um die N-F-Bindung und das Ionenpaar $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ zu bilden.

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung des Ionenpaares ist in Schema 1 gezeigt. Zuerst wird der schwache äußere Kom-



Schema 1.

plex gebildet, wie für $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{F}_2$ beobachtet,^[12] dem aber dann ein nucleophiler Angriff auf das Fluoromolekül mit synchronem Ladungstransport folgt. Die vorliegenden Untersuchungen lassen aber keine Aussage über das Vorliegen eines äußeren Komplexes in einem Minimum der Potentialfläche zu. Eine solche Übertragung von F^+ zu $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ impliziert eine sehr hohe Affinität des Trimethylamins, ähnlich der zu Protonen. Ein ähnlicher Mechanismus wie der in Schema 1 gezeigt würde auch für die Bildung des isoelektronischen Moleküls $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{F}^-$, gebildet aus Trimethylamin und Methylfluorid, formuliert werden.

Experimentelles

Die Rotationsspektren der Komplexe $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$ wurden mit einem Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer mit Pulsationsdüse [7] aufgenommen, das zusätzlich mit einer Schnellmischdüse [8] ausgestattet war. Eine Mischung von ca. 2%

Fluor (99.8% rein, Distillers M.G.) in Argon strömte gepulst unter einem konstanten Druck von 3 bar durch das äußere der zwei konzentrischen Röhre und ließ die Schnellmischdüse mit einer Frequenz von 2 Hz arbeiten. Trimethylamin-Gas (Aldrich) strömte kontinuierlich durch das innere Rohr (Glas, 0.3 mm innerer Durchmesser) und führte zu einem nominellen Druck von 8×10^{-5} mbar im Inneren der evakuierten Fabry-Pérot-Meßzelle des Spektrometers. Der auf diese Weise erzeugte Gaspuls wurde rotationspolarisiert, um anschließend den freien Induktionszerfall der Rotationsübergangsfrequenzen aufnehmen und bearbeiten zu können [8]. Die Verbindungen [^{15}N]Trimethylamin (99 Atom-%) und [D_9]Trimethylamin (99.9 Atom-%) wurden von CK Gas Products Ltd. zur Verfügung gestellt.

Eingegangen am 20. Januar 1997 [Z 10011]

Stichworte: Fluor · Gasphasenchemie · Ionenpaare · Rotationspektroskopie · Zwischenstufen

- [1] Die Dissoziationsenergie des Prozesses $\text{F}_2 = \text{F}^+ + \text{F}^-$ ist gegeben durch $D_0 + \text{IP} - \text{EA}$, wobei D_0 die Nullpunkts-Dissoziationsenergie $\text{F}_2 \approx 2\text{F}$ ist, und IP sowie EA die erste Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität von F sind. Die Werte für $D_0 = 154.4(4) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{IP} = 1513.5(6) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\text{EA} = 297(1) \text{ kJ mol}^{-1}$ stammen aus: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th Ed., Fluorine, Supplement Volume 2, Springer, Berlin, 1980, S. 57–69.
- [2] H. I. Bloemink, K. Hinds, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 598–604.
- [3] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 308–314.
- [4] S. A. Cooke, G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 388–394.
- [5] G. Cotti, C. M. Evans, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 264, 513–521.
- [6] S. A. Cooke, G. Cotti, J. H. Holloway, A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 81–83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 129–130.
- [7] A. C. Legon in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, **1992**, Kap. 9, S. 289.
- [8] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1915–1921.
- [9] Siehe beispielsweise L. W. Buxton, E. J. Campbell, M. R. Keenan, T. J. Balle, W. H. Flygare, *Chem. Phys.* **1981**, 54, 173–181.
- [10] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1477–1479.
- [11] J. E. Wollrab und V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 1580.
- [12] H. G. M. Edwards, E. A. M. Good, D. A. Long, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 984–987.
- [13] C. A. Rego, R. A. Batten, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 696–702.
- [14] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Mol. Struct.* **1988**, 189, 137–152.
- [15] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 153–163.
- [16] M. Otake, C. Matsumura, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 28, 316.
- [17] E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 813–828.

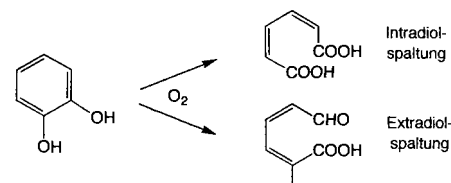
Biomimetische Extradiolspaltung von Catecholen: Einblicke in den Enzymmechanismus**

Masami Ito und Lawrence Que, Jr.*

Die Catechol-Dioxygenasen bilden eine Klasse von Nicht-Häm-Eisenenzymen, die die oxidative Spaltung von Catecholen (Brenzkatechinderivaten) als Teil des natürlichen Abbaus aromatischer Moleküle katalysieren.^[1] Diese Enzyme können in zwei Unterklassen eingeteilt werden; die intradiolsplattenden Enzyme, die die C1-C2-Bindung des Catechols spalten, und die extradiolsplattenden Enzyme, die die C2-C3-Bindung spalten (Schema 1).^[2, 3]

[*] Prof. Dr. L. Que, Jr., Dr. M. Ito
Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis
University of Minnesota, 207 Pleasant St. SE
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/624-7029
E-mail: que@chem.umn.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-33162, L. Q.) und von der Japan Society for the Promotion of Science (Stipendium für M. I.) unterstützt.

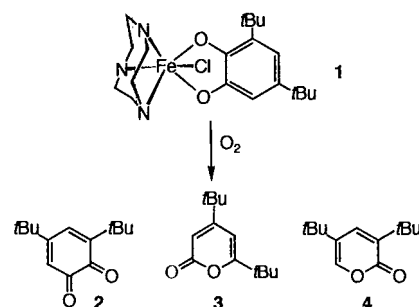


Schema 1. Die zwei natürlichen oxidativen Catecholsplattungen.

Die intradiolsplattenden Enzyme, die besser charakterisiert sind als die extradiolsplattenden, müssen Fe^{III} -Ionen enthalten. Weil die Eisenionen im Reaktionszyklus die Oxidationsstufe III beibehalten, ist ein Mechanismus postuliert worden, in dem das als Substrat fungierende Catechol durch Koordination das Fe^{III} -Zentrum für den direkten elektrophilen Angriff durch O_2 aktiviert wird.^[4, 5] Die extradiolsplattenden Enzyme, deren aktive Formen typischerweise Fe^{II} -Ionen enthalten, arbeiten hingegen vermutlich nach einem Mechanismus, bei dem der Sauerstoff aktiviert wird.^[2, 6] Dieser Mechanismus ist allerdings nicht so gut verstanden. Interessanterweise kann mit einigen substratähnlichen Verbindungen die Extradiolsplattung auch durch Catechol-1,2-Dioxygenase hervorgerufen werden,^[7, 8] was zeigt, daß sogar ein Fe^{III} -haltiges Enzym diese Reaktion katalysiert.

Biomimetische $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{dbc}]$ -Komplexe (L = vierzähliger Tripodligand; dbc = Dianion von 3,5-Di-tert-butylcatechol) reagieren mit O_2 zum Intradiolsplattungsprodukt in ausgezeichneten Ausbeuten.^[5, 9] Diese Ergebnisse stützen den Vorschlag, die enzymatische Intradiolsplattung verlaufe unter Substrataktivierung. Wir haben uns eine analoge Reaktion vorgenommen, in der die Extradiolsplattung an einem Metallocatechol bewirkt werden sollte. Bisher konnten synthetische Eisenkomplexe nur in zwei Fällen die Extradiolsplattung katalysieren. Funabiki et al. fanden, daß FeCl_2 in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ H_2dbc mit 40% Ausbeute zum Extradiolsplattungsprodukt überführt,^[10] aber die katalytisch aktive Spezies konnte nicht identifiziert werden. Dei et al. erhielten das Extradiolsplattungsprodukt beim Umsetzen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tacn})\text{Cl}(\text{dbc})]$ **1** ($\text{tacn} = 1,4,7$ -Triazacyclononan) mit O_2 in 35% Ausbeute.^[11] Keine dieser Studien gab Einblicke in den Mechanismus der Extradiolsplattung. Wir griffen daher die Untersuchungen von Dei et al. auf und berichten hier über Reaktionsbedingungen, unter denen die Extradiolsplattung des an **1** koordinierten Catechols quantitativ abläuft. Unsere Ergebnisse ermöglichen einen Mechanismuvorschlag und geben Hinweise auf die Prinzipien, die der Regioselektivität der Catecholsplattung zugrunde liegen.

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tacn})\text{Cl}(\text{dbc})]$ **1** ist ein sechsfach koordinierter Komplex (Schema 2) mit einer Struktur, die der des kürzlich beschriebenen Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tacn})\text{N}_3(\text{Cl}_4\text{cat})]$ ^[12] ($\text{Cl}_4\text{catH}_2 = \text{Tetrachlorbrenzkatechin}$) ähnelt. Setzt man in CH_3CN gelöstes **1** mit O_2 um, erhält man drei Produkte: 3,5-Di-tert-butylchinon **2** in



Schema 2. Die Reaktion von **1** mit O_2 gibt **2–4**.