

## 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  $\text{CH}_n$ -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,  $\text{CF}_4$  und Kohlenstoff auf. Dagegen führt der für die heterolytische Spaltung  $\text{F}_2 = \text{F}^+ + \text{F}^-$  notwendige hohe Energiebetrag von  $1370 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[1]</sup> dazu, daß das Fluor(1+)-Ion,  $\text{F}^+$ , 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  $\text{F}^+$ -Ion ist folglich aus dem  $\text{F}_2$ -Molekül zu der Lewis-Base gewandert. Dies ist ein überraschender Befund, nicht nur wegen der schwierig zu bewerkstelligen heterolytischen Dissoziation des Fluormoleküls, sondern auch, weil in allen bisher untersuchten Komplexen  $\text{B} \cdots \text{F}_2$  ( $\text{B} = \text{NH}_3$ ,<sup>[2]</sup>  $\text{HCN}$ ,<sup>[3]</sup>  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{H}_2\text{S}$ ,<sup>[5]</sup> und  $\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[6]</sup> die Wechselwirkung zwischen der Lewis-Basis und  $\text{F}_2$  nur sehr schwach war.

Das Rotationsspektrum des Komplexes  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$  wurde mit einem Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer<sup>[7]</sup> mit Pulsationsdüse<sup>[8]</sup> 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  $\text{F}_2/\text{Ar}$ -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.<sup>[6]</sup>

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 Hauptsymmetriearchse durch den  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ )-Kern verläuft. Die Analyse der Quadrupol-Hyperfeinstruktur der Übergänge  $J = 2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2, 4 \leftarrow 3$  und  $5 \leftarrow 4$  des  $^{14}\text{N}$ -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  $I = \frac{1}{2}$ -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  $^{14}\text{N}$ -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 ( $J = 1$ )-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 intermolekulärer Bindung der Art  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$  zu erwarten wären. Die intermolekulare Stretschwingungskonstante  $k_\sigma$  für jede Art von  $\text{B} \cdots \text{F}_2$ -Komplex ist klein.<sup>[2–6]</sup> Als größter Wert wurde  $k_\sigma = 4.70(3) \text{ N m}^{-1}$  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  $\text{Rg}$  ein inertes Gasatom ist.<sup>[9]</sup> Die Abhängigkeit der Zentrifugalverzerrungskonstante  $D_J$  eines schwachen, symmetrisch-gestreckten Komplexes  $\text{B} \cdots \text{F}_2$  von  $k_\sigma$  beschreibt Gleichung (a).<sup>[10]</sup>  $\text{B} \cdots \text{F}_2$  ist dabei

$$D_J = (16\pi^2 \mu B_0^3 / k_\sigma) \{1 - B_0/B_B - (B_0/B_{\text{F}_2})\} \quad (\text{a})$$

aus starren, strukturell nicht verzerrten Untereinheiten aufgebaut.  $B_0$ ,  $B_B$  und  $B_{\text{F}_2}$  sind die Rotationskonstanten des Komplexes sowie der Moleküle  $\text{B}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{F}_2$ ,<sup>[12]</sup>  $\mu = m_B m_{\text{F}_2} / (m_B + m_{\text{F}_2})$ . 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  $k_\sigma \approx 5 \text{ N m}^{-1}$  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  $\text{B} \cdots \text{F}_2$ <sup>[2–6]</sup> 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  $2.71(1) \text{ Å}$ <sup>[2]</sup>) und eine nicht verzerrte Struktur für  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{F}_2$ <sup>[12]</sup> 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  $r(N \cdots F) = 1.97 \text{ \AA}$  notwendig, was um 0.9 \AA kürzer als  $\sigma(N) + \sigma(F)$  ist.

Weiterhin sollte die Quadrupolkopplungskonstante des  $^{14}\text{N}$ -Kerns im Falle des Modellkomplexes  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{F}_2$  nur etwas kleiner sein als  $\chi_0(^{14}\text{N}) = -5.502(3) \text{ MHz}$  für das freie Molekül,<sup>[13]</sup> 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  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{HCCH}$  ( $k_e = 5.86(2) \text{ N m}^{-1}$ ) der Wert  $\chi(^{14}\text{N}) = -4.918(3) \text{ MHz}$  gemessen,<sup>[14]</sup> 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  $k_e$  den für ein Ionenpaar typischen Wert annehmen, wie die aus der Bestimmung von  $D_J$  erhaltenen  $k_e$ -Werte von 82 oder  $67 \text{ N m}^{-1}$  für  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{Br}^-$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+ \cdots \text{I}^-$ .<sup>[15]</sup> 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-

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

konstante des Kations ist. Für  $B_+$  kann ein Wert von 5035 MHz abgeschätzt werden, wenn  $\text{F}^+$  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 plaziert wird, wie im Falle von  $\text{NF}_3$ .<sup>[16]</sup> Wird nun  $k_e \approx 70 \text{ N m}^{-1}$  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  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$  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 X = Cl, 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 Quadrupolkopplungskonstanten des X-Kerns abgeschätzt.<sup>[15]</sup> 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  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$  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  $\mu$  aufweisen. Flygare et al.<sup>[17]</sup> 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  $P_{in}^{1/2} \propto \tau_p$  eine Konstante, in der  $\tau_p$  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  $\mu$  von ca. 1.6 D angenommen (etwas größer als der für freies  $\text{NH}_3$ ), so entspricht das einem grob abgeschätzten Wert von 10 D für  $[(\text{CH}_3)_3\text{NF}]^+ \cdots \text{F}^-$ .

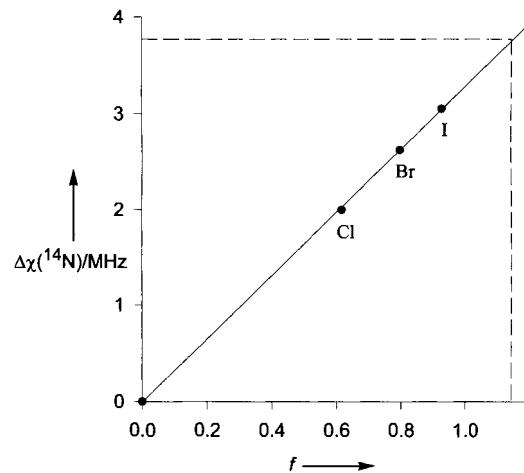
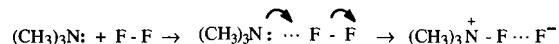


Abb. 1. Auftragung von  $\Delta\chi(^{14}\text{N}) = \chi(^{14}\text{N}) - \chi_0(^{14}\text{N})$  einiger Trimethylammoniumsalze gegen  $f$  (ionischer Anteil an der Bindung). Die horizontal verlaufende gestrichelte Linie entspricht dem für  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{F}_2]$  berechneten  $\Delta\chi(^{14}\text{N})$ -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  $r(\text{F}_i \cdots \text{F}_{\bar{i}}$ ) ( $i$  = inneres,  $\bar{i}$  = äußeres F-Atom) zu berechnen. Dies setzt allerdings voraus, daß die Geometrie der  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Einheit unverändert bleibt, wenn sich  $\text{F}_2$  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  $r(\text{F}_i \cdots \text{F}_{\bar{i}}$ ). 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  $\text{NF}_3$ <sup>[16]</sup> und  $r(\text{F}_i \cdots \text{F}_{\bar{i}}$ ) signifikant über dem Wert  $r(\text{F}-\text{F}) = 1.41744(6) \text{ \AA}$  für  $\text{F}_2$ .<sup>[12]</sup> Damit stimmen auch die bestimmten Bindungslängen mit dem vorgeschlagenen Ionenpaar-Modell überein. Offensichtlich wird  $\text{F}_2$  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 Ionenpaars 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,<sup>[2]</sup> 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  $\text{F}^+$  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  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{CH}_3 \cdots \text{F}^-$ , gebildet aus Trimethylamin und Methylfluorid, formuliert werden.

#### Experimentelles

Die Rotationspektren 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 Rohre 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 nominalen Druck von  $8 \times 10^{-5}$  mbar im Inneren der evakuierten Fabry-Pérot-Meßzelle des Spektrometers. Der auf diese Weise erzeugte Gaspulsa wurde rotationspolarisiert, um anschließend den freien Induktionszerfall der Rotationsübergangsfrequenzen aufzunehmen und bearbeiten zu können [8]. Die Verbindungen [<sup>15</sup>N]Trimethylamin (99 Atom-%) und [D<sub>9</sub>]Trimethylamin (99.9 Atom-%) wurden von CK Gas Products Ltd. zur Verfügung gestellt.

Eingegangen am 20. Januar 1997 [Z 10011]

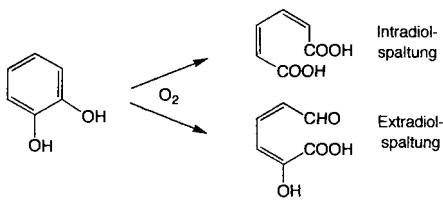
**Stichworte:** Fluor · Gasphasenchemie · Ionenpaare · Rotationspektroskopie · Zwischenstufen

- [1] Die Dissoziationsenergie des Prozesses  $F_2 = F^+ + F^-$  ist gegeben durch  $D_0 + IP - EA$ , wobei  $D_0$  die Nullpunkts-Dissoziationsenergie  $F_2 = 2F$  ist, und IP sowie EA die erste Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität von F sind. Die Werte für  $D_0 = 154.4(4)$  kJ mol<sup>-1</sup>, IP = 1513.5(6) kJ mol<sup>-1</sup> und EA = 297(1) kJ mol<sup>-1</sup> 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.<sup>[1]</sup> Diese Enzyme können in zwei Unterklassen eingeteilt werden; die intradiolspaltenden Enzyme, die die C1-C2-Bindung des Catechols spalten, und die extradiolspaltenden Enzyme, die die C2-C3-Bindung spalten (Schema 1).<sup>[2, 3]</sup>

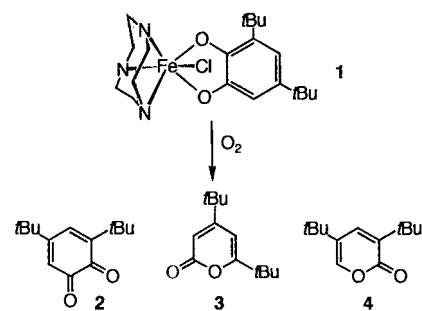


Schema 1. Die zwei natürlichen oxidativen Catecholspaltungen.

Die intradiolspaltenden Enzyme, die besser charakterisiert sind als die extradiolspaltenden, müssen Fe<sup>III</sup>-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 des Fe<sup>III</sup>-Zentrum für den direkten elektrophilen Angriff durch O<sub>2</sub> aktiviert wird.<sup>[4, 5]</sup> Die extradiolspaltenden Enzyme, deren aktive Formen typischerweise Fe<sup>II</sup>-Ionen enthalten, arbeiten hingegen vermutlich nach einem Mechanismus, bei dem der Sauerstoff aktiviert wird.<sup>[2, 6]</sup> Dieser Mechanismus ist allerdings nicht so gut verstanden. Interessanterweise kann mit einigen substratähnlichen Verbindungen die Extradiolspaltung auch durch Catechol-1,2-Dioxygenase hervorgerufen werden,<sup>[7, 8]</sup> was zeigt, daß sogar ein Fe<sup>III</sup>-haltiges Enzym diese Reaktion katalysiert.

Biomimetische [Fe<sup>III</sup>(L)dbc]-Komplexe (L = vierzähliger Tri-podligand; dbc = Dianion von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol) reagieren mit O<sub>2</sub> zum Intradiolspaltungsprodukt in ausgezeichneten Ausbeuten.<sup>[5, 9]</sup> Diese Ergebnisse stützen den Vorschlag, die enzymatische Intradiolspaltung verlaufe unter Substrataktivierung. Wir haben uns eine analoge Reaktion vorgenommen, in der die Extradiolspaltung an einem Metallcatecholat bewirkt werden sollte. Bisher konnten synthetische Eisenkomplexe nur in zwei Fällen die Extradiolspaltung katalysieren. Funabiki et al. fanden, daß FeCl<sub>2</sub> in THF/H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>dbc mit 40 % Ausbeute zum Extradiolspaltungsprodukt überführt,<sup>[10]</sup> aber die katalytisch aktive Spezies konnte nicht identifiziert werden. Dei et al. erhielten das Extradiolspaltungsprodukt beim Umsetzen des Komplexes [Fe<sup>III</sup>(tacn)Cldbc] **1** (tacn = 1,4,7-Triazacyclonan) mit O<sub>2</sub> in 35 % Ausbeute.<sup>[11]</sup> Keine dieser Studien gab Einblicke in den Mechanismus der Extradiolspaltung. Wir griffen daher die Untersuchungen von Dei et al. auf und berichten hier über Reaktionsbedingungen, unter denen die Extradiolspaltung des an **1** koordinierten Catecholats quantitativ abläuft. Unsere Ergebnisse ermöglichen einen Mechanismusvorschlag und geben Hinweise auf die Prinzipien, die der Regioselektivität der Catecholspaltung zugrunde liegen.

[Fe<sup>III</sup>(tacn)Cldbc] **1** ist ein sechsfach koordinierter Komplex (Schema 2) mit einer Struktur, die der des kürzlich beschriebenen Komplexes [Fe<sup>III</sup>(tacn)N<sub>3</sub>(Cl<sub>4</sub>cat)]<sup>[12]</sup> (Cl<sub>4</sub>catH<sub>2</sub> = Tetrachlorbrenzkatechin) ähnelt. Setzt man in CH<sub>3</sub>CN gelöstes **1** mit O<sub>2</sub> um, erhält man drei Produkte: 3,5-Di-*tert*-butylchinon **2** in



Schema 2. Die Reaktion von **1** mit O<sub>2</sub> gibt **2–4**.

[\*] 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.