

- P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, University of Lund, Lund, Sweden
1997.
- [19] J. Saltiel, P. T. Shannon, O. C. Zafiriou, A. K. Uriarte, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6799–6808.
- [20] R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, New York, **1987**.
- [21] M. Polanyi, *Atomic Reaction*, Williams and Norgate, London, **1932**.
- [22] Die Photolyseexperimente wurden mit einer 900-W-Xenonlampe und einem Monochromator für hohe Lichtstärken (Applied Photophysics Limited) bei $\lambda = 380$ nm durchgeführt. Für die ESR-Experimente wurden frisch destillierte Chloroformlösungen mit dem Radikalfänger PBN (3 mm) und DBO (6 mm) sorgfältig mit sauerstofffreiem Stickstoff für mindestens 20 min behandelt. ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker-200D-SRC-Instrument aufgenommen, welches mit einem XL-Mikrowellenfrequenzzählern (Jagmar, Krakau, Polen) ausgestattet war. Das Spektrometer war an einen PS/2-Computer angeschlossen, und die Daten wurden mit einem CS-ESR-Datensystem von Stelar, Inc. (Mede, Italien) analysiert. Simulationen der ESR-Spektren wurden mit einem hauseigenen Programm durchgeführt. Bestrahlungen ohne DBO lieferten kein detektierbares ESR-Signal.
- [23] Spin Trap Data Base, NIEHS (National Institute of Environmental Health Sciences) **2001**.
- [24] Die Bildung von protoniertem DBO in der Photolyse von DBO in Chloroform wurde auch von M. P. Feth und Prof. Dr. G. Greiner, Universität Stuttgart-Hohenheim, beobachtet. Wir sind für diese Information und die damit verbundenen fruchtbaren Diskussionen dankbar.
- [25] J. R. Pliego, Jr., W. B. De Almeida, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12410–12413.
- [26] L. Blancafort, F. Jolibois, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 722–732.
- [27] E. Fernández, L. Blancafort, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7528–7533.
- [28] M. Garavelli, C. S. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. E. Schmid, S. A. Trushin, W. Fuss, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4458–4469.

Das XeCl^+ -Ion: $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ **

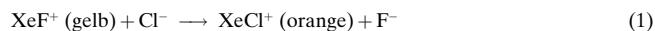
Stefan Seidel und Konrad Seppelt*

Die Xenonfluoride XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 sind die einzigen binären Edelgasverbindungen, die thermodynamisch stabil gegen den Zerfall in die Elemente sind. XeCl_2 ist dagegen bisher nur in Matrix nachgewiesen worden,^[1] sieht man einmal von einem unbestätigten Bericht ab, demzufolge XeCl_2 aus einem Gemisch von Xe, F₂ und SiCl₄ oder CCl₄ durch Hochfrequenzentladung entstehen und bis 80°C stabil sein soll.^[2]

Demgegenüber gibt es Cokristallise von RbCl oder CsCl mit XeO_3 , die Xe-Cl-Kontaktabstände von 275(5) bis 297(1) pm aufweisen.^[3] In jüngerer Zeit wurde gefunden, dass $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}^+$ reagiert, das im

Kristall Xe-Cl-Abstände von 284.7(1) und 278.4(2) pm und einen Xe-Cl-Xe-Bindungswinkel von 116.96(8)° aufweist.^[4] Ebenfalls ausgehend von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+$ konnte mit dem HCl-Pyridin-Addukt 4-ClC₅H₄N·HCl $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}-\text{Cl}$ isoliert werden, von dem wegen seiner Instabilität in Lösung bislang noch keine Strukturdaten erhalten wurden. Dennoch ist zu vermuten, dass hier eine echte Xe-Cl-Bindung vorliegt.^[4] Da die Bindungsstärke von XeF_2 zu XeF^+ zunimmt, sollten auf analoge Weise Salze mit dem Kation XeCl^+ die stabilsten Spezies mit einer Xe-Cl-Bindung sein.

Wir setzten $[\text{XeF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ in HF/SbF₅-Lösung mit kleinen Mengen SbCl₅ um. Dabei beobachtet man neben dem nucleophilen Cl/F-Austausch [Gl. (1)] eine Oxidation von Cl⁻: Intermediär tritt eine tiefblaue Lösung auf, die bei Raumtemperatur einige Zeit stabil ist. Vermutlich bildet sich Cl₄⁺, das erste Oxidationsprodukt des Chlors in flüssiger Phase, das kürzlich in Form des ebenfalls blauen Salzes Cl₄⁺IrF₆⁻ identifiziert werden konnte.^[5] Die Kristallisation dieses blauen Produkts gelang nicht. Nach dem bekannten Zerfall in Cl₃⁺^[5] tritt über grüne Zwischenstufen schließlich eine Orangefärbung auf, und aus Lösung können orangefarbene Kristalle isoliert werden. Diese schmelzen bei ca. –20°C unter teilweiser Zersetzung.



In der Elementarzelle liegen zwei kristallographisch verschiedene, ansonsten aber ähnliche $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Einheiten vor (Abbildung 1, nur Molekül I ist gezeigt).^[6] Der Xe-Cl-Abstand ist mit 230.9(2) pm (Molekül II: 230.4(2) pm) viel

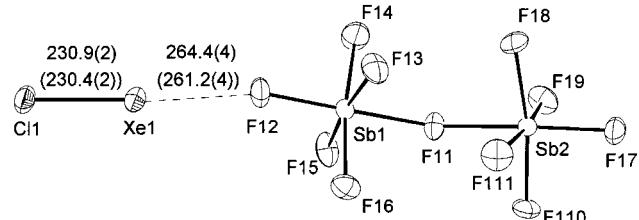


Abbildung 1. Ionenpaar $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ im Kristall, ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Gezeigt ist das Ionenpaar I (Bindungslängen in pm; in Klammern für Ionenpaar II).

kleiner als bisher bei Xe-Cl-Verbindungen gemessene Abstände und entspricht annähernd einer Xe-Cl-Einfachbindung. Ab-initio-Rechnungen führen zu nahezu gleichen Ergebnissen (230.7 pm, siehe Tabelle 1). Zum Vergleich: Bei isoelektronischem ICl findet man eine Bindungslänge von 230.3 pm im Gaszustand und von 235.1–244.0 pm im Kristall.^[7] Wie auch beim XeF^+ - und KrF^+ -Ion^[8, 9] beobachtet man einen Kontakt des XeCl^+ -Ions zu einem F-Atom des $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Ions unter Bildung einer nahezu linearen Cl-Xe⋯⋯F-Anordnung; der Xe⋯⋯F-Abstand beträgt 264.4(4) pm (Molekül II: 261.2(4) pm).

Das ¹²⁹Xe-NMR-Signal (Abbildung 2) zeigt eine starke Verbreiterung, hervorgerufen durch das Quadrupolmoment der ^{35/37}Cl-Isotope, sowie ansatzweise eine Aufspaltung aufgrund der ¹²⁹Xe-^{35/37}Cl-Kopplung ($I=3/2$). Auch das Raman-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Seidel
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Freie Universität Berlin
 Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
 Fax: (+49) 30-838-53310
 E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen r für Singulettzustände und Singulett-Triplett-Energiedifferenzen ΔE für zweiatomige Edelgas-Halogen-Kationen; CCSD-Näherung, Zahlen in Klammern: MP2-Näherung.

Verbindung	r [pm]	ΔE [kJ mol ⁻¹]
ArF ^{+[a]}	168.2 (165.2)	55.8 (76.7)
ArCl ⁺	210.6 (208.1)	-32.6 (-30.9)
ArBr ⁺	238.5 (236.4)	-101.4 (-112.9)
ArI ⁺	269.4 (263.4)	-115.7 (-128.1)
KrF ^{+[b]}	174.9 (173.5)	99.3 (134.9)
KrCl ⁺	217.7 (215.4)	29.4 (39.4)
KrBr ⁺	238.7 (237.9)	-27.3 (-35.8)
KrI ⁺	261.6 (260.2)	-57.9 (-66.5)
XeF ^{+[c]}	189.9 (189.4)	117.9 (154.5)
XeCl ⁺	232.9 (230.7)	74.8 (86.1)
XeBr ⁺	254.4 (253.2)	21.8 (16.4)
XeI ^{+[d]}	276.6 (275.3)	-13.9 (-21.7)

[a] Siehe auch Lit. [12]. [b] 176.5(3) pm in [KrF]^{+[SbF₆]⁻.^[9] [c] 188.8(2) pm in [XeF]^{+[SbF₆]⁻.^[18] [d] Siehe auch Lit. [11]. Insbesonders bei dieser Kombination zweier schwerer Atome kann die in der Rechnung nicht berücksichtigte Spin-Bahn-Kopplung die Werte stark beeinflussen.}}

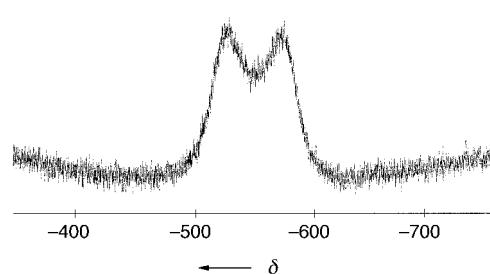


Abbildung 2. ¹²⁹Xe-NMR-Spektrum von [XeCl]^{+[Sb₂F₁₁]⁻ in HF/SbF₅.}

Spektrum ist im Einklang mit der Formel [XeCl]^{+[Sb₂F₁₁]⁻: Eine Bande bei 391 cm⁻¹ (berechnet: 390.2 cm⁻¹) ist eindeutig der Xe-Cl-Valenzschwingung zuzuordnen, die anderen Bänder sind typisch für das Sb₂F₁₁⁻-Ion.^[10] [XeCl]^{+[Sb₂F₁₁]⁻ zerfällt bei Raumtemperatur nach Gleichung (2).}}



Nach der Isolierung des neuen Ions XeCl⁺ stellt sich die Frage nach weiteren zweiatomigen Edelgas-Halogen-Kationen. Wir haben daher für alle Kombinationen von Ar, Kr und Xe mit F, Cl, Br und I Ab-initio-Rechnungen durchgeführt (Tabelle 1) und sind zu folgendem Ergebnis gekommen: Alle Kombinationen weisen einen gebundenen $^1\Sigma$ -Zustand auf. Wie von Klapötke für das XeI⁺-Ion gezeigt, ist aber auch ein ungebundener $^3\Pi$ -Zustand zu berücksichtigen, der in diesem Fall eine niedrigere Energie hat. Damit ist davon auszugehen, dass das XeI⁺-Ion nicht existiert.^[11] Nach unseren Rechnungen (die auch dieses Einzelresultat bestätigen) gilt dasselbe für alle Kombinationen der leichten Edelgase mit schweren Halogenen. Bei den mittlerweile beschriebenen Kationen XeF⁺, KrF⁺ und XeCl⁺ findet man dagegen große Energiedifferenzen zwischen Singulett- und Triplettzuständen.

Bisher nicht isolierte Kombinationen sind ArF⁺, KrCl⁺ und XeBr⁺, wobei die beiden Letzteren eine so kleine Singulett-Triplett-Aufspaltung haben, dass die Existenz dieser Kationen unwahrscheinlich ist, zumal im kondensierten Zustand eine

Verlängerung und damit eine weitere Schwächung der Bindung zu erwarten ist.

Zur Isolierung eines ArF⁺-Salzes in Substanz ist ein Gegenion notwendig, das von ArF⁺ weder oxidiert wird noch ein Fluoridion an dieses abgibt. Wegen der ersten Bedingung kommen nur fluorhaltige Anionen von Elementen in ihren höchsten Oxidationsstufen in Frage. Die zweite Bedingung hat folgende Konsequenz: Da das ArF₂-Molekül Rechnungen zufolge nicht in gebundenem Zustand vorliegt,^[12] ist ein Zerfall gemäß $[\text{ArF}]^+[\text{XF}_n]^- \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2 + \text{XF}_{n-1}$ zu erwarten. Bei den Anionen HF₂⁻, BF₄⁻ und sogar AsF₆⁻ tritt wegen ihrer Fähigkeit zur Abgabe von Fluoridionen der spontane Zerfall auf. Nur [ArF]^{+[SbF₆]⁻, [ArF]^{+[AuF₆]⁻, [ArF]^{+[Sb₂F₁₁]⁻ und [ArF]^{+[Au₂F₁₁]⁻ sollten aufgrund der hohen Fluoridionen-Affinitäten von SbF₅ und AuF₅ isolierbar sein (siehe Tabelle 2).^[13] Die Rechnungen für diese Ionenpaare ergeben lineare F-Ar…F-Umgebungen,}}}}

Tabelle 2. Berechnete Bindungslängen r [pm] (MP2-Näherung).^[16]

	$r(\text{F}-\text{Ar})$	$r(\text{Ar}-\cdots-\text{F})$
F-Ar ⁺ …SbF ₆ ⁻	194.9	193.0
F-Ar ⁺ …AuF ₆ ⁻	184.7	192.9
F-Ar ⁺ …Sb ₂ F ₁₁ ⁻ (<i>cis</i>) ^[a]	183.6	191.9
F-Ar ⁺ …Au ₂ F ₁₁ ⁻ (<i>trans</i>) ^[a]	173.9	201.6

[a] *cis*- bzw. *trans*-Verbrückung am zentralen Sb- bzw. Au-Atom. Die Energie für das jeweils andere Isomer ist etwas ungünstiger.

die man in Kristallen von XeF⁺, KrF⁺ und XeCl⁺ auch tatsächlich findet; weitreichende Wechselwirkungen können damit in erster Näherung vernachlässigt werden. Entsprechende Rechnungen wurden kürzlich für das KrF⁺-Ion mit verschiedenen Gegenionen vorgestellt.^[9] Den Gang der Bindungslängen am Argonatom interpretieren wir im Sinne einer ansteigenden Reihenfolge der kinetischen Stabilität, d.h. $[\text{FAr}]^+[\text{SbF}_6]^- < [\text{FAr}]^+[\text{AuF}_6]^- \approx [\text{FAr}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^- < [\text{FAr}]^+[\text{Au}_2\text{F}_{11}]^-$. Selbst für den „günstigsten“ Fall, $[\text{FAr}]^+[\text{Au}_2\text{F}_{11}]^-$, ist jedoch der Zerfall in Ar, F₂ und Au₂F₁₀ stark exotherm (-231 kJ mol⁻¹), sodass die Isolierung einer Argonverbindung in kondensierter Phase, d.h. nicht in Matrix oder massenspektrometrisch, eine besondere Herausforderung bleibt.

Experimentelles

Im Handschuhkasten (<1 ppm H₂O) werden in ein PFA-Reaktionsgefäß (Polyperfluorethen-Perfluorvinylether-Copolymerisat) mit 6.5 mm Innen-durchmesser 320 mg (2 mmol) XeF₂, 2.67 g (12 mmol) SbF₅ und 60 mg (0.2 mmol) SbCl₅ eingewogen. An einer Vakuumapparatur aus Stahl wird auf die Reaktionsmischung 650 mg (32.5 mmol) HF aufkondensiert und das Reaktionsgefäß abgeschmolzen. Beim kurzzeitigen Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine blaue Lösung, aus der beim langsamen Abkühlen auf -30 °C gelbe Kristalle auskristallisieren. Raman-Spektrum (1064 nm, -120 °C, fest, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 683$ (62), 672 (100), 649 (55), 614 (82), 493 (16), 391 (50), 383 (Schulter), 301 (40), 282 (19), 263 (19), 228 (38); ¹²⁹Xe-NMR (HF/SbF₅, 17 °C, XeOF₄, 110.45 MHz): $\delta = -551$ (br. d, $J = 5165$ Hz, $\tau_{1/2} = 808$ Hz). Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall wurde mit einer Spezialapparatur^[14] unter Kühlung und Inertgas auf ein Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer montiert und vermessen.^[15] Nach semi-empirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriegleicher Reflexe (SADABS) wurden Strukturlösung und Verfeinerung mit den SHELX-Programmen durchgeführt.^[15, 16]

Ab-initio-Rechnungen: Programm Gaussian 98,^[16] Møller-Plesset-Näherung 2. Ordnung (MP2) für die Elektronenkorrelation, wie in Gaussian implementiert,^[17] sowie Coupled-Cluster-Rechnung mit einfacher und doppelter Substitution (CCSD). Basissätze: F, Cl, Ar: 6-311 + G(d,p), wie in Gaussian implementiert, Kr, Xe, Br, I, As, Sb: Relativistisch korrigierte Basissätze für die Valenzelektronen und Pseudopotentiale für die 28 (Kr, Br) bzw. 46 (Xe, I) Rumpfelektronen.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411897 ($[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$) und -411868 ($[\text{XeF}]^+[\text{SbF}_6]^-$) angefordert werden.

Eingegangen am 29. Juni 2001 [Z 17395]

- [1] L. Y. Nelson, G. C. Pimentel, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1758–1759; I. R. Beattie, A. German, H. E. Blayden, S. B. Brumbach, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1659–1662; D. Boal, G. A. Ozin, *Spectrosc. Lett.* **1971**, *4*, 43–46; G.-J. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.* **1967**, *48*, 955–961.
- [2] H. Meinert, *Z. Chem.* **1966**, *6*, 71.
- [3] R. D. Willet, S. W. Peterson, B. A. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8202–8208.
- [4] H.-J. Frohn, T. Schroer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2751–2753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2554–2556.
- [5] S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4072–4074; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3923–3925.
- [6] $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$: Orthorhombisch, Raumgruppe Pna_2_1 , $a = 1778.8(3)$, $b = 744.8(1)$, $c = 1708.7(2)$ pm, $V = 2263.9 \times 10^6$ pm 3 , $T = -150^\circ\text{C}$, $Z = 8$, Mo $_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Scanbreite 0.3° in ω , Belichtungszeit 10 s pro Aufnahme, 1800 Aufnahmen, 37397 gemessene Reflexe, 6843 unabhängige Reflexe, 273 Parameter, $R(F \geq \sigma(F)) = 0.0365$, $wR_2 = 0.0745$.
- [7] R. T. Weigner, *Phys. Rev.* **1947**, *72*, 1268–1269; K. H. Bowijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 274–277; G. B. Carpenter, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **1961**, *15*, 360–364.
- [8] V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 62–63.
- [9] J. F. Lehmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3002–3017.
- [10] F. O. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2179–2188; H. Willner, M. Bodenbinder, R. Bröchler, G. Hwang, S. J. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, U. Westphal, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 588–602.
- [11] T. M. Klapötke, *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 473–478.
- [12] S. Frenking, W. Koch, C. A. Dea Kyne, J. F. Liebmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 31–33.
- [13] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151–153; I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803–3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *39*, 3690–3693.
- [14] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.-B. Hossein, D. von der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *28*, 2561–2567.
- [15] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**.
- [16] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, **1993**.
- [17] Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Ar, Cl, F: Basissatz 6-311 + G(d,p) und As,

Sb, Kr, Xe, Au: Basissätze vom Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart.

- [18] $[\text{XeF}]^+[\text{SbF}_6]^-$: gelbe Kristalle, erhalten aus $\text{XeF}_2/\text{HF/SbF}_5$ -Lösung: $a = 573.8(2)$, $b = 1087.7(2)$, $c = 1095.9(2)$ pm, $\beta = 93.92(2)^\circ$, $V = 639.6 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $P21/c$, Mo $_{K\alpha}$, $\lambda = 71.069$ pm, $\rho = 4.009$ g cm $^{-3}$, $2\theta_{\max} = 60^\circ$, 2000 gemessene, 1760 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0144$), Absorptionskorrektur Psi-Scan-Methode durch Messung von 7 Reflexen mit $\chi > 80^\circ$ in 36 Schritten in ψ , $T_{\max} = 1.0$, $T_{\min} = 0.76$, 83 Parameter, $R_1 = 0.0189$, $wR_2 = 0.0506$.

Molekulare Erkennung von UDP-Gal durch β -1,4-Galactosyltransferase T1**

Thorsten Biet und Thomas Peters*

Professor Joachim Thiem zum 60. Geburtstag gewidmet

Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Kohlenhydraten nehmen bei Säugern eine wichtige Stellung bei einer Vielzahl von biologischen Erkennungsprozessen ein.^[1] Glycosyltransferasen bilden eine Gruppe von Enzymen, die an der Biosynthese von Kohlenhydraten beteiligt sind und deren Funktionsstörungen meist zu schweren Krankheitsbildern führen. Bisher gibt es nur wenige dreidimensionale Strukturdaten der Glycosyltransferasen.^[2] Von der im Golgi-Apparat lokalisierten β -1,4-Galactosyltransferase (β 4Gal-T1, EC 2.4.1.90/38) ist eine Röntgenstruktur von freiem Protein und mit an das Protein gebundenem Substrat veröffentlicht.^[2c] Aufgabe dieser Transferase ist die Verknüpfung einer Galactose, die aus UDP-Gal (Uridindiphospho- α -D-galactose, Schema 1) stammt, mit der β -D-N-Acetylglucosamineinheit von Poly-N-acetyl-lactosaminketten, wie sie bei Glycoproteinen und Glycosphingolipiden zu finden sind. Die bei der Kristallstrukturuntersuchung gefundene Elektronendichte für die Galactoseeinheit der mit der β 4Gal-T1 kokristallisierten UDP-Gal reichte nicht aus, um diese räumlich aufzulösen. Deshalb sind wichtige Details der molekularen Erkennung von UDP-Gal durch die β 4Gal-T1 bisher nicht geklärt. Wir berichten hier über NMR-Untersuchungen des Bindungsepitops von an β 4Gal-T1 gebundenem UDP-Gal.

Verschiedene NMR-spektroskopische Methoden zur Analyse von Protein-Ligand-Wechselwirkungen sind bekannt. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Bindungsaktivität von Substanzbibliotheken gegenüber Rezeptorproteinen ist

[*] Prof. Dr. T. Peters, Dipl.-Chem. T. Biet
Institut für Chemie, Medizinische Universität zu Lübeck
Ratzeburger Allee 160, 23538 Lübeck (Deutschland)
Fax: (+49) 451-500-4241
E-mail: thomas.peters@chemie.mu-luebeck.de

[**] Diese Arbeit wurde durch das BMBF (FKZ 031161) und die DFG (Teilprojekt B3 des SFB 470) gefördert. Weiterhin danken wir dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie Dres. T. Keller und G. Wolff (Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten) für ihre Hilfe.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.