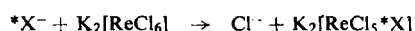


Festkörperaustausch zwischen Radiohalogenid- und Ligandatom in dotierten Hexahalogeno-Komplexen von Re^{IV} und Rh^{III}

Von K. Rössler (Vortr.) und S. R. Upadhyay[*]

Zur Aufklärung der Ausheilvorgänge nach dem Ligandenrückstoß durch Kernprozesse in Hexahalogeno-Komplexen von Re^{IV} und Rh^{III} (s. Referat *Bell u. Stöcklin* in diesem Versammlungsbericht) führten wir Modellversuche über den Ligandenaustausch im Festkörper durch.

Verbindungen des Typs $\text{K}_2[\text{ReX}_6]$ und $\text{K}_3[\text{RhX}_6]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$) wurden durch Mitfällung mit praktisch trägerfreien Radiohalogeniden ($^*\text{X}^- = ^{38}\text{Cl}^-, ^{82}\text{Br}^-, ^{131}\text{I}^-$) dotiert. Zwischen 80 und 250 °C traten die Radiohalogenidionen rasch in die Ligandensphäre ein, z. B.:



Die Identität der Produkte wurde durch Hochspannungselektrophorese bestätigt.

Ähnlich wie die thermische Ausheilung von Halogenrückstoßatomen in den entsprechenden Systemen verläuft dieser Festkörperaustausch angenähert nach einer Reaktion erster Ordnung und führt zu temperaturabhängigen Plateaus.

Bei gleicher Matrix nimmt die Austauschgeschwindigkeit (jeweils bei 200 °C) in der Reihe der Dotanden $^{38}\text{Cl}^- > ^{82}\text{Br}^- > ^{131}\text{I}^-$ ab, z. B.:

$$^{38}\text{Cl}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]: k = 18.2 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1},$$

$$^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]: k = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1},$$

$$^{131}\text{I}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]: k = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}.$$

Bei gleichbleibendem Dotanden ist die Austauschgeschwindigkeit (jeweils bei 200 °C) im Hexabromo-Komplex größer als im Hexachloro-Komplex, z. B.:

$$^{38}\text{Cl}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]: k = 18.2 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1},$$

$$^{38}\text{Cl}^-/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]: k = 48.0 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1},$$

$$^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]: k = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1},$$

$$^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]: k = 36.5 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}.$$

Bei den Rhodiumkomplexen verläuft der Austausch schneller als bei den entsprechenden Rheniumsystemen. Diese Ergebnisse lassen sich auf sterische und bindungsenergetische Faktoren zurückführen.

Die bemerkenswerte Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien des Festkörperaustausches mit denen der thermischen Ausheilung von Rückstoßatomen legt nahe, daß es sich in beiden Fällen um einen sehr ähnlichen Mechanismus handelt. Die sehr niedrigen Aktivierungsenergien ($E_A = 3.5 \text{ kcal/mol}$ für $^{38}\text{Cl}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ und $E_A \approx 7 \text{ kcal/mol}$ für $^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$) zeigen, daß sich unter dem äußeren Bild einer Reaktion erster Ordnung komplexere Vorgänge verbergen. Möglicherweise spielt eine durch Gitterdefekte aktivierte Wanderung von Ligandenfehlstellen dabei eine Rolle.

[*] Dr. K. Rössler und Dr. S. R. Upadhyay
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage
Jülich GmbH, 517 Jülich, Postfach 365

Helixbildung bei Oligopeptiden des L-Prolins

Von M. Rothe (Vortr.), R. Theysohn, K.-D. Steffen, Hj. Schneider, M. Zamani und M. Kostrzewa[*]

Wir haben die bisher unbekannten Oligo-L-proline bis zum Heptadekapeptid ($n = 2-17$) sowie Co-oligopeptide aus Prolin und Glycin, wie $\text{H}(\text{Pro-Gly-Gly})_n\text{OH}$ mit $n = 1-8$, konventionell nach dem *p*-Nitrophenylesterverfahren und nach Merrifield in molekulareinheitlicher Form dünnschichtelektrophoretisch rein synthetisiert und ihre Eigenschaften als Kollagenmodelle^[1] untersucht.

Durch Konformationsstudien (ORD und CD) und durch spektroskopischen Vergleich (IR, UV, NMR) mit den zugehörigen Polypeptiden wurde gefunden, daß die Helixbildung schon beim Triprolin^[2] beginnt.

Messungen der spezifischen Drehung ergaben, daß bereits von diesem Polymerisationsgrad an zwei Konformationen wie beim Polyprolin vorliegen: eine Rechtshelix mit *cis*-Peptidbindungen (Form I) und eine Linkshelix mit *trans*-Peptidbindungen (Form II). Sie werden in bestimmten Lösungsmitteln stabilisiert und lassen sich durch Wechsel der Lösungsmittel ineinander überführen, wie aus der Mutarotation in Wasser zu stärker negativen Endwerten (Bildung von Form II) sowie in Propanol in entgegengesetzter Richtung (zurück zu Form I) hervorgeht. Dabei steigen die Drehungsdifferenzen bis zum Dekapeptid auf über 400° (in Wasser). Vom Hexaprolin an lassen sich die I- und II-Formen isolieren und zeigen konformationsabhängige IR- und CD-Spektren. Damit sind erstmals definierte lineare Peptide mit *cis*-Peptidbindungen präparativ zugänglich geworden. Sie ähneln im Drehvermögen dem Cyclotri-L-prolyl, das aus sterischen Gründen im neungliedrigen Ring ebenfalls nur *cis*-Peptidbindungen enthalten kann. Seine Konformation wurde CD- und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Eigenschaften der freien und *N*-geschützten^[3] (tert.-Butyloxycarbonyl- und Benzyloxycarbonyl-) Oligoproline nähern sich mit wachsender Kettenlänge denen der Polymeren (mit einem deutlichen Sprung vom Di- zum Tripeptid). Im IR-Spektrum treten die für Polyprolin I und II typischen Banden erstmals beim Pentaprolin auf; *N*-geschützte Tetraproline zeigen bereits das Spektrum des Polyprolins II. Bei CD-Messungen wird vom Triprolin an ein schwacher positiver und ein starker negativer Cottoneneffekt bei 226 bzw. 197 nm beobachtet. Diese verschieben sich mit steigendem *n* nach längeren Wellenlängen und haben beim Heptaprolin praktisch die Werte des Polyprolins II (230 und 205 nm) erreicht.

Bei den Co-oligopeptiden mit Glycin liegen dagegen auch beim Oktatripeptid (24 Aminosäurereste) noch keine geordneten Strukturen vor.

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. R. Theysohn, Dr. K.-D. Steffen, Dr. Hj. Schneider, Dipl.-Chem. M. Zamani und Dipl.-Chem. M. Kostrzewa
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

[1] J. P. Carver u. E. R. Blout in G. N. Ramachandran: Treatise on Collagen. Academic Press, New York 1967, Bd. 1, S. 441.

[2] M. Rothe, R. Theysohn, K.-D. Steffen, M. Kostrzewa u. M. Zamani, Proc. X. Europ. Peptide Symposium, Abano Terme, 1969; North-Holland Publ. Co., Amsterdam. im Druck.

[3] Vgl. T. Isemura, H. Okabayashi u. S. Sakakibara, Biopolymers 6, 307-322 (1969).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Struktur des TIF

Von A. Ruoff[*]

J. A. A. Ketelaar^[1] fand bei röntgenographischen Untersuchungen der Kristallstruktur des TIF die Raumgruppen Fmmm, Fmm, F222, während Alcock^[2] Pm2a angab. Da Alcock sein Produkt jedoch aus wäßriger Lösung fällte, ist es fraglich, ob es sich hierbei um TIF oder um ein Hydrat des TIF handelt. Nach der Methode der Faktorgruppenanalyse erhielten wir für die IR- und Ramanspektren die in der Tabelle angegebenen Auswahlregeln.

	Anzahl der Schwingungen:		
	IR- und Ra-aktiv	nur Ra-aktiv	nur IR-aktiv
Fmmm	—	—	3
Fmm	3	—	—
F222	3	—	—
Pm2a	17	4	—
gefunden	3	—	—

Die Spektren ergeben also die Raumgruppe Fmm oder F222. Im letzten Fall würde dem TIF die Zinkblendestruktur zukommen; dies muß aus Volumengründen und koordinationschemischen Gründen als sehr unwahrscheinlich bezeichnet