

erkennbar. Der umgekehrte Prozeß, Ablagerung des  $C_{60}O$ -Polymers auf einem Polypyrrolsubstrat, wurde ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die Entwicklung mikroelektronischer Bauteile zweifelsohne bedeutsam, da die Art der ionischen Leiter in den beiden Polymeren deutlich verschieden ist.

Die vorliegende Arbeit hat somit gezeigt, daß es möglich ist, kovalent gebundene, redoxaktive Fullerene-Polymeren durch elektrochemische Reduktion von  $C_{60}O$  zu erhalten. Die elektrochemisch abgeschiedenen Filme haben mechanische und elektrische Eigenschaften, die dieses Material technisch bedeutsam machen könnten. Weitere Untersuchungen der Eigenschaften und der elektrochemischen Polymerisation anderer Fullerenderivate sind in Arbeit.

Eingegangen am 28. Juni,  
veränderte Fassung am 6. Oktober 1994 [Z 7080]

**Stichworte:** Elektrochemie · Fullerene · Leitfähige Polymere · Polymere

- [1] a) A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Science* **1993**, *259*, 955–957; b) N. Takahashi, H. Dock, N. Matsuzawa, M. Ata, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 5790–5798.
- [2] H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628.
- [3] D. Loy, R. Assink, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3977–3978.
- [4] K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith III, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103–1105.
- [5] Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Shen, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351–353.
- [6] A. L. Balch, D. A. Costa, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2071–2072.
- [7] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, 2, Dekker, New York, 1986.
- [8] A. F. Diaz, J. F. Rubinson, H. B. Mark, Jr., *Adv. Polym. Sci.* **1988**, *84*, 113.
- [9] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635–636.
- [10] Die Voltammetrie wurde mit einem an einen Mikrocomputer angeschlossenen PAR-273-Potentiostaten durchgeführt. Positive Rückkopplung wurde verwendet, um iR-Verluste zwischen der Gold-Arbeitselektrode und der Referenzelektrode ( $Ag/Ag^+$  in Acetonitril, 0,01 M an  $AgClO_4$  und 0,09 M an TBAP) zu kompensieren. Die Gegenelektrode bestand ebenfalls aus Gold.
- [11] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1359–1363.

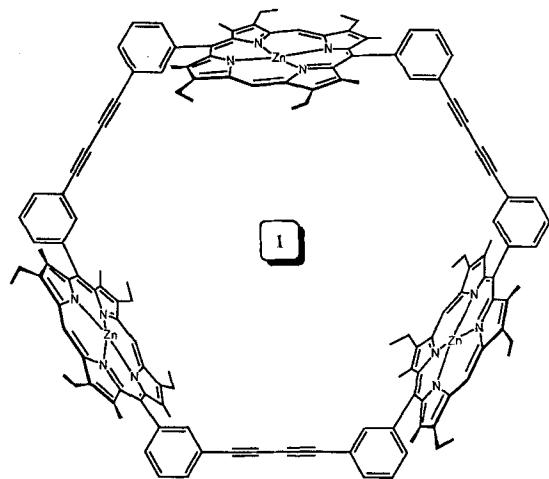
## Das Gibbs-Energie-Profil einer Wirt-beschleunigten Diels-Alder-Reaktion: die Gründe für die *exo*-Selektivität\*\*

Christopher J. Walter und Jeremy K. M. Sanders\*

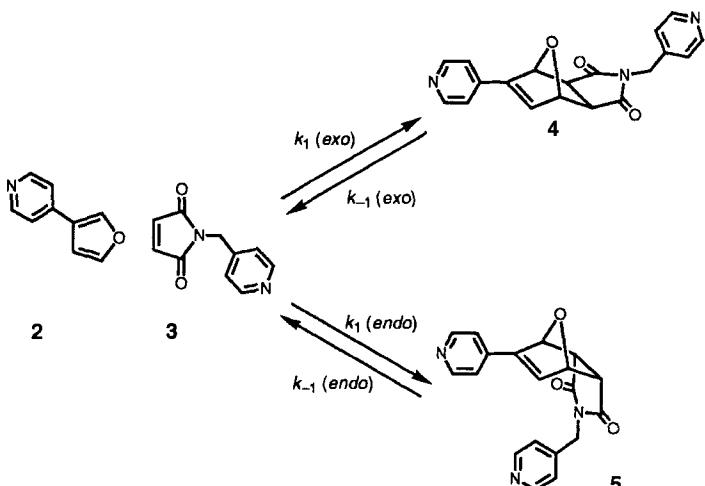
Der Einsatz von Gibbs-Energie-Profilen<sup>[11]</sup> bei enzymkatalysierten Reaktionen hat die Untersuchungen der Enzymmechanismen verändert, denn mit der Abhängigkeit der Höhe der Energiebarrieren von Änderungen des Substrats oder von Mutationen im Enzym ist es möglich, die entscheidenden Beiträge zu Bindung und Katalyse herauszuarbeiten<sup>[12]</sup>. Wir haben diesen Ansatz nun auf Enzymmimetica wie das Porphyrin-Trimer **1**<sup>[13]</sup>

\* Dr. J. K. M. Sanders, Dr. C. J. Walter  
Cambridge Centre for Molecular Recognition  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336913

\*\* Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.  
Wir danken Dr. R. S. Wylie für wertvolle Ratschläge.



angewendet und untersucht, wie dieses selektiv bei den in Schema 1 gezeigten Diels-Alder-Reaktionen<sup>[4, 5]</sup> die Bildung des *exo*-Produkts beschleunigt. Bisher gibt es nur wenige effektive Enzymmodelle für bimolekulare Reaktionen, weil die Bauprinzipien, die ihre Wirksamkeit bestimmen, noch unverstanden sind<sup>[6, 7]</sup>; vor allem die Bedeutung von Faktoren wie Substratspannung, Wirtflexibilität, Solvation und die Genauigkeit der Paßform ist noch unklar. Wir haben damit begonnen, die Regeln für unsere Wirtverbindungen aufzuklären, indem wir einige der Bindungs- und kinetischen Parameter für die in Schema 1 gezeigten Reaktionen bestimmt haben. So haben wir Erkenntnisse über die *exo*-Selektivität von **1** erhalten. Darüber hinaus können wir auch zeigen, wie sich mit Hilfe von **1** die Umlagerung des *endo*-Adduktes in das *exo*-Addukt beschleunigen läßt.



Schema 1. Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Dien **2** und dem Dienophil **3** zum *exo*-Addukt **4** und *endo*-Addukt **5**. Die Strukturen von **4** und **5** wurden zweifelsfrei durch NOE-Differenzspektroskopie unterschieden.

Die Diels-Alder-Reaktion hat eine vielfältige Stereo- und Regiochemie, hohe geometrische Anforderungen, ist unabhängig von externen Reagentien und wurde in ähnlicher Weise bereits mit katalytischen Antikörpern untersucht<sup>[8]</sup>. Diese Reaktion bietet auch die Möglichkeit, Stereo- und Regiochemie durch Kontrolle des Übergangszustands innerhalb des Trimer-Hohlraums zu verändern. Wir haben als Dien ein Furan und als Dienophil ein Maleinimid eingesetzt, denn dieses Verbindungs-paar reagiert reversibel<sup>[9]</sup> und eröffnet so die Möglichkeit, die

Kinetik der Hin- und Rückreaktion zu untersuchen<sup>[10]</sup> und so Erkenntnisse über die Übergangszustände zu gewinnen. Die in Schema 1 gezeigte Reaktion wird durch fest im Hohlraum gebundene Produkte gehemmt; dies hätte vermieden werden können, wenn ein zweiter Schritt angeschlossen worden wäre<sup>[8]</sup>. Der offensichtliche Nachteil des schlenden Umsatzes wird jedoch überkompensiert durch den direkten Zugriff auf die Energien des Übergangszustandes, die sich, wie im folgenden gezeigt, aus der monomolekularen Rückreaktion ermitteln lassen.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion in Schema 1 ist ziemlich hoch  $k_1(\text{exo})/k_{-1}(\text{exo})$  beträgt ca. 5000 M<sup>-1</sup> in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei 30 °C und fällt auf ca. 400 M<sup>-1</sup> bei 60 °C; bei Konzentrationen im Bereich von mmol L<sup>-1</sup> liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. Die relative Orientierung der Pyridingruppen in den beiden Addukten ist sehr unterschiedlich, und Molekülmodelle lassen vermuten, daß das *endo*-Addukt weniger gut in den Hohlraum des Trimmers paßt als das *exo*-Addukt. Die gemessenen Bindungskonstanten bestätigen dies: Das *exo*-Addukt bindet in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei 30 °C etwa 15mal stärker ( $9 \times 10^6$  M<sup>-1</sup> im Vergleich zu  $6 \times 10^5$  M<sup>-1</sup>) und bei 60 °C sechsmal stärker ( $4.6 \times 10^5$  M<sup>-1</sup> im Vergleich zu  $8 \times 10^4$  M<sup>-1</sup>) als das *endo*-Addukt. In Abwesenheit des Porphyrin-Trimmers kommt das unter kinetischer Kontrolle erhaltene *endo*-Addukt bei niedrigen Temperaturen in nennenswerten Anteilen vor, während bei hohen Temperaturen nur das unter thermodynamischer Kontrolle erhaltene *exo*-Addukt gefunden wird; bei 60 °C beträgt das *exo/endo*-Verhältnis eingangs etwa 4, doch verschwindet das *endo*-Addukt im Verlauf der weiteren Reaktion.

Die Zugabe eines Äquivalentes Trimer zu den beiden Reaktanten (je 0.9 mm in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) beschleunigt die Diels-Alder-Hinreaktion um etwa das 1000fache bei 30 °C und das 200fache bei 60 °C, wobei das *exo*-Addukt das einzige messbare Produkt ist<sup>[4, 51]</sup>. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion unter diesen Bedingungen ist in Gegenwart des Trimmers fast temperaturunabhängig, denn bei einer Erhöhung der Temperatur wird die Zunahme der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit im Inneren des Porphyrinhohlraumes beinahe exakt durch die schwächere Substratbindung wieder ausgeglichen<sup>[51]</sup>.

Die Hin- und Rückreaktionen, die in Schema 1 gezeigt sind, wurden bei 60 °C NMR-spektroskopisch in Abwesenheit des Trimmers verfolgt. Die daraus erhaltenen Reaktionskonstanten (Tabelle 1) wurden durch Anpassen der Kurve erhalten und er-

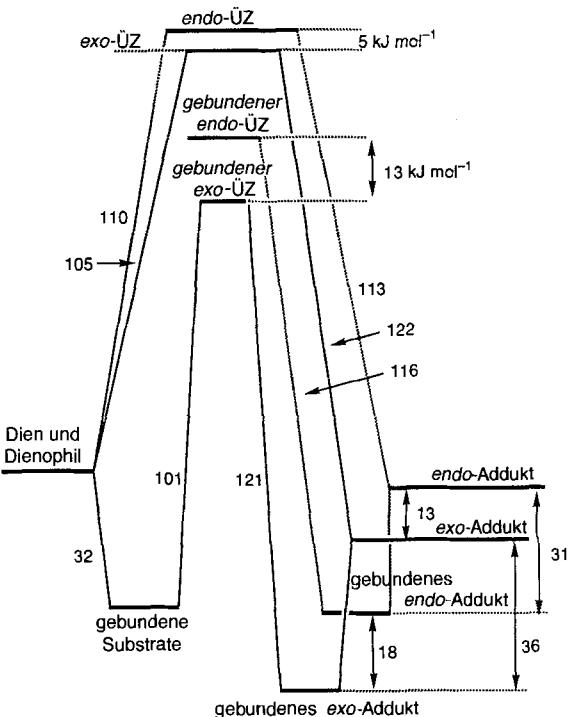


Abb. 1. Gibbs-Energie-Profil für die Diels-Alder-Reaktion bei 60 °C in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Lösung.

stimmt, wie unter „Experimentelles“ beschrieben. Aus diesen Geschwindigkeiten lassen sich die Aktivierungsenergien bestimmen, die zum Erreichen der gebundenen Übergangszustände von den gebundenen Diels-Alder-Addukten aus aufgebracht werden müssen<sup>[11]</sup>. Das resultierende vollständige Profil der Gibbs-Energie für die Reaktion bei 60 °C ist in Abbildung 1 gezeigt.

Das Profil weist drei Quellen für die *exo*-Selektivität in der Trimer-beschleunigten Reaktion auf: 1) Das *endo*-Addukt ist thermodynamisch um ca. 13 kJ mol<sup>-1</sup> weniger stabil; 2) das Trimer **1** bindet das *endo*-Addukt weniger fest, so daß der *endo*-Komplex um 18 kJ mol<sup>-1</sup> weniger begünstigt ist als der *exo*-Komplex; 3) das Trimer verlangsamt die Rückreaktion des *endo*-Adduktes auf ein Drittel (Tabelle 1), woraus sich ableiten läßt, daß der *endo*-Übergangszustand vom Trimer weniger gut erkannt wird als das *endo*-Addukt. Im Gegensatz dazu wird die Rückreaktion des *exo*-Adduktes durch das Trimer nicht verlangsamt: Der *exo*-Übergangszustand wird genauso gut erkannt wie das *exo*-Addukt.

Diese drei Faktoren zusammen führen dazu, daß der *endo*-Übergangszustand innerhalb des Trimer-Hohlraumes um etwa 13 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher ist als der *exo*-Übergangszustand; daraus folgt, daß im Hohlraum des Trimmers das *exo*-Addukt mehr als hundertmal so schnell gebildet wird wie das *endo*-Addukt. Dies stimmt damit überein, daß wir nicht in der Lage waren, das *endo*-Produkt nachzuweisen. Die Energien der Übergangszustände im Inneren des Trimer-Hohlraumes, die aus diesem indirekten Ansatz abgeleitet wurden, stimmen mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie für die *endo*-Hinreaktion von 110 auf 114 kJ mol<sup>-1</sup> und einer Abnahme für die *exo*-Reaktion von 105 auf 101 kJ mol<sup>-1</sup> überein<sup>[11]</sup>. Die verringerte Aktivierungsenergie der *exo*-Hinreaktion im Inneren des Hohlraums korrespondiert mit einer effektiven Molarität<sup>[12]</sup> von mindestens 4 M; die Reaktion wird durch einen positiven „Templateffekt“ beschleunigt<sup>[13]</sup>. Es scheint daher, als ob die beobachtete makroskopische Beschleunigung zum

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion der Diels-Alder-Reaktion in Gegenwart (+) und Abwesenheit des Trimmers **1** (−) [a].

	– Trimer	+ Trimer
$k_1(\text{exo})$	$220 (\pm 40) \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$	ca. $1000 \text{ s}^{-1}$ [b]
$k_{-1}(\text{exo})$	$0.55 (\pm 0.1) \text{ s}^{-1}$	$0.7 (\pm 0.2) \text{ s}^{-1}$
$k_1(\text{endo})$	$50 (\pm 20) \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$	ca. $10 \text{ s}^{-1}$ [b]
$k_{-1}(\text{endo})$	$12 (\pm 5) \text{ s}^{-1}$	$4 (\pm 2) \text{ s}^{-1}$

[a] Bei 60 °C in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Alle Geschwindigkeitskonstanten wurden mit 10<sup>6</sup> multipliziert. [b] Bestimmt aus den Höhen der Energiebarrieren in Abb. 1; der Wert für  $k_1(\text{exo})$  innerhalb des Hohlraumes ist ein unterer Grenzwert.

möglichen es, im Energieprofil die Plateaus der *endo*- und *exo*-Produkte und der Übergangszustände relativ zu den Ausgangsverbindungen festzulegen (Abb. 1). Die Bindungskonstanten für Substrate und Produkte bei 60 °C wurden ebenfalls in Gibbs-Energien umgerechnet, um die Energieplateaus für die gebundenen Molekülspezies zu erhalten. Schließlich wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten für die monomolekulare Rückreaktion für jedes gebundene Addukt innerhalb der Bindungsstelle im Trimer [ $k_{-1}(\text{exo})$  und  $k_{-1}(\text{endo})$ ] NMR-spektroskopisch be-

Teil dadurch hervorgerufen wird, daß Dien und Dienophil innerhalb desselben Hohlraumes konzentriert werden, und zum Teil dadurch, daß die Aktivierungsenergie reduziert ist, wenn die Edukte einmal gebunden sind. Im Gegensatz dazu entspricht die größere Aktivierungsenergie der *endo*-Hinreaktion (Tabelle 1) innerhalb des Hohlraums einer effektiven Molarität von 0.2 M. Da diese effektive Molarität größer als die Konzentration der freien Substrate ist, läßt sich eine makroskopische Beschleunigung der *endo*-Hinreaktion wegen der hohen Konzentration der Substratpaare im Hohlraum des Trimmers voraussagen. Diese kann jedoch experimentell nicht beobachtet werden, weil die *exo*-Reaktion überwiegt.

Eine Konsequenz dieser energetischen Situation ist, daß das Trimer die Umlagerung des *endo*-Adduktes in sein *exo*-Isomer nachhaltig begünstigt: Die Rückreaktion wird nur unwesentlich verlangsamt, aber sobald Dien und Dienophil (sehr verdünnt) erzeugt werden sind, binden sie innerhalb des Hohlraums und reagieren zum *exo*-Addukt. Daher wandelt sich das *endo*-Addukt in einer 0.9 mM Lösung in Abwesenheit des Trimmers innerhalb von Stunden in das weitgehend dissozierte Dien-Dienophil-Paar um, während es in Gegenwart des Trimmers innerhalb von 100 Stunden statt dessen zu etwa 55% ins *exo*-Addukt umgewandelt wird.

Trimer **1** ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu Enzymmimetica, denn seine Hauptfunktion ist die Erkennung und Orientierung der Reaktanten – Schritte, die von der eigentlichen Reaktion entkoppelt sind; man sollte in der Lage sein, viele reaktive Paare lediglich durch Veränderungen der Stellung der Substituenten am Dien und Dienophil zusammenzubringen. Die Fähigkeit von **1**, Acyltransferreaktionen zu katalysieren, ist bereits beschrieben worden<sup>[16]</sup>. Darüber hinaus sollte die rationale Synthese von Verbindungen des Typs **1** es ermöglichen, systematisch die Bedeutung von Faktoren wie Wirtflexibilität oder Genauigkeit der Paßform für die supramolekulare Katalyse herauszuarbeiten.

### Experimentelles

Die Bindungskonstanten wurden UV/Vis-spektroskopisch bestimmt wie in Lit. [3] beschrieben. Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen der Kontrollreaktionen (in Abwesenheit von **1**) wurden NMR-spektroskopisch ermittelt. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von **1** wurden Aliquote (0.5 mL) des Reaktionsgemisches entnommen und die Reaktion mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure/CD<sub>3</sub>OD (um die Zink-Ionen aus **1** zu entfernen) abgebrochen. Die Mischung wurde mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert und für die spektroskopische Messung in ein NMR-Röhrchen überführt. Alle Geschwindigkeitskonstanten wurden erhalten, indem die Reaktion bis zum Ende verfolgt wurde und an die Reaktionskurve eine Computersimulation der Kinetik angepaßt wurde.

*exo*-Addukt **4**: 4-(3-Furyl)pyridinhydrochlorid (80 mg, 0.44 mmol) [14] wurde zu einer Lösung von 4-(Maleimidomethyl)pyridin (80 mg, 0.43 mmol) in 10 mL destilliertem Toluol gegeben; die Suspension wurde anschließend 2 h bei Raumtemperatur mit Kaliumcarbonat gerührt und filtriert. Die resultierende Lösung von **2** und **3** wurde mit Argon begast und unter Lichtausschluß 5 d auf 60 °C erhitzt. Die gebildeten Kristalle des *exo*-Adduktes wurden abfiltriert. Ausbeute: 65 mg (41%); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.02 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 3.08 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 4.68 (s, 2H), 5.47 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 6.92 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 8.55 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 8.66 (d, *J* = 6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.5, 47.5, 48.8, 81.3, 82.7, 119.7, 122.4, 133.1, 150.3, 150.8, 175.0, 175.2. Elementaranalyse für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Ber.: C 68.46, H 4.54, N 12.61; gef.: C 68.37, H 4.57, N 12.62. Weder ein Molekülion noch ein Schmelzpunkt konnten wegen der schnellen Diels-Alder-Rückreaktion bei Ionisation bzw. Erhitzen ermittelt werden.

*endo*-Addukt **5**: Ein identisches Reaktionsgemisch wie für **4** wurde bei Raumtemperatur 10 d unter Lichtausschluß gehalten. Die gebildeten weißen Kristalle von **4** wurden durch Filtration abgetrennt; **5** wurde aus dem Filtrat durch präparative Dünnschichtchromatographie (7% Methanol in Chloroform) isoliert. Ausbeute: 5 mg (3%); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.75 (m, 2H), 4.29 (s, 2H), 5.43 (m, 1H), 5.62 (m, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.84 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 6.94 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 41.1, 46.3, 47.4, 80.2, 81.7, 120.0, 123.5, 130.8, 149.8, 150.1. Weder ein Molekülion noch ein Schmelzpunkt konnten wegen der schnellen Diels-Alder-Rückreaktion bei Ionisation bzw. Erhitzen ermittelt werden.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7157]

**Stichworte:** Diels-Alder-Reaktionen · Enzymmimetica · Porphyrinoide · Wirt-Gast-Chemie

- [1] W. J. Albery, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1976**, *15*, 5627.
- [2] Zum Beispiel J. M. Avis, A. R. Fersht, *Biochemistry* **1993**, *32*, 5321; K. Johnson, R. K. Allemann, H. Widmer, S. A. Benner, *Nature* **1993**, *365*, 530.
- [3] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *1714*.
- [4] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *458*.
- [5] R. P. Bonar-Law, L. G. Mackay, C. J. Walter, V. Marvaud, J. K. M. Sanders, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 803.
- [6] L. G. Mackay, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3141; T. R. Kelly, G. J. Bridger, C. Zhao, *ibid.* **1990**, *112*, 8024; J. S. Nowick, Q. Feng, T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1991**, *113*, 8831; W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, M. Adhya, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5032.
- [7] H.-J. Schneider, R. Kramer, J. Rammo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8980.
- [8] D. Hilvert, K. W. Hill, K. D. Nared, M.-T. M. Auditor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9261; A. C. Braisted, P. G. Schultz, *ibid.* **1990**, *112*, 7430; V. E. Gouverneur, K. N. Houk, P.-T. de Brett Bono, K. D. Janda, R. A. Lerner, *Science* **1993**, *262*, 204.
- [9] F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, Chichester, **1990**.
- [10] Die Kinetik eines Thiazolium-Cyclophans, das die reversible Benzoin-Kondensation von Thiaminpyrophosphat imitiert, wurde ebenfalls in beiden Reaktionsrichtungen untersucht: F. Diederich, H.-D. Lutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8438.
- [11] Es ist schwierig, die experimentellen Werte für die Geschwindigkeit der *exo*-Hinreaktion innerhalb des Hohlraums direkt zu bestimmen, da die Bindungsgleichgewichte in diesem System sehr kompliziert sind. Dies ist oft der Fall bei Enzymmimetica – diese hatten anders als natürliche Enzyme nicht den Vorteil, ihre katalytischen Fähigkeiten über mehrere Millionen Jahre hinweg optimieren zu können [7]. Ein allgemeines Computermodell für Bindung und Kinetik wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt [R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *Tetrahedron* **1994**, im Druck]; in naher Zukunft ist damit wahrscheinlich ein direkter Zugang zu solchen Geschwindigkeitskonstanten möglich.
- [12] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183.
- [13] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469.
- [14] P. Ribereau, G. Queguiner, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 334.

### Aktivierung von Fluorkohlenwasserstoffen durch „nackte“ und komplexierte Praseodym-Kationen in der Gasphase\*\*

Christoph Heinemann, Norman Goldberg, Inis C. Tornieporth-Oetting, Thomas M. Klapötke und Helmut Schwarz\*

Professor Josef Seibl zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung der starken Kohlenstoff-Fluor-Bindung durch Übergangsmetallkomplexe ist eine der großen Herausforderungen der Organometallchemie<sup>[1]</sup>. Industrielles Interesse in diesem Zusammenhang beruht auf dem vielfältigen Gebrauch von thermisch und chemisch inerten Fluor- und Fluorhalogenkohlenwasserstoffen in der Technik. Allerdings haben Hinweise

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. C. Heinemann, Dr. N. Goldberg  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-21102

Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. Detlef Schröder und Dipl.-Chem. Norbert Raabe für hilfreiche Diskussionen.