

- ibid.* **1994**, *59*, 4211–4214, zit. Lit.; c) S. J. Gould, X.-C. Cheng, K. A. Halley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10066–10068.
- [5] a) S. Yue, J. S. Duncan, Y. Yamamoto, C. R. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1253–1255, zit. Lit.; b) Z. Li, F. M. Martin, J. C. Vederas, *ibid.* **1992**, *114*, 1531–1533, zit. Lit.; c) C. Wagner, K. Eckardt, W. Ihn, G. Schumann, C. Stengel, W. F. Fleck, D. Tresselt, *J. Basic Microbiol.* **1991**, *35*, 223–240, zit. Lit.; J. Rohr, R. Thierike, *Nat. Prod. Rep.* **1992**, *9*, 103–137, zit. Lit.
- [6] a) D. H. Sherman, M. J. Bibb, T. J. Simpson, D. Johnson, F. Malpartida, M. Fernandez-Moreno, E. Martinez, C. R. Hutchinson, D. A. Hopwood, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6029–6043; b) C. R. Hutchinson, H. Decker, H. Motamedi, B. Shen, R. G. Summers, E. Wendt-Pienkowski, W. Wessel in *Genetics and Molecular Biology of Industrial Microorganisms* (Hrsg.: R. H. Baltz, T. Ingolia, G. Hegeman), American Society for Microbiology, Washington, DC, **1993**, S. 203–216, zit. Lit.; c) H. Decker, H. Motamedi, C. R. Hutchinson, *J. Bacteriol.* **1993**, *175*, 3876–3886; d) H. Decker, R. G. Summers, C. R. Hutchinson, *J. Antibiot.* **1994**, *47*, 54–63, zit. Lit.; e) D. A. Hopwood, F. Malpartida, H. M. Kieser, H. Ikeda, J. Duncan, I. Fujii, B. A. Rudd, H. G. Floss, S. Ömura, *Nature (London)* **1985**, *314*, 642–644; b) S. Ömura, H. Ikeda, F. Malpartida, H. M. Kieser, D. A. Hopwood, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1986**, *29*, 13–19.
- [7] a) R. McDaniel, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *Science* **1993**, *262*, 1546–1550; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11671–11675. c) H. Fu, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *ibid.* **1994**, *116*, 6443–6444; d) H. Fu, R. McDaniel, D. A. Hopwood, C. Khosla, *Biochemistry* **1994**, *33*, 9321–9326.
- [8] a) C. M. Kao, L. Katz, C. Khosla, *Science* **1994**, *265*, 509–512; b) C. M. Kao, G. Luo, L. Katz, D. E. Cane, C. Khosla, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11612–11613.
- [9] a) In einem Fall [7b] wurde zwar auch ein Octaketid (C_{16}) zu einem neuen Produkt umgesetzt, was mit einem „Durchschlüpfen“ der Polyketidkette in der PKS erklärt wird. Alternativ besteht aber auch hier die Möglichkeit, daß zunächst ein Nonaketid prozessiert und später desacetyliert wurde (Schema 4). b) RM20b **10** und RM20c **11** fallen als (Neben-)Produkte bei der Verwendung sowohl von Tetracenomycin(tcm)- als auch von Oxytetracyclin(oci)-Biosynthese-Genen an.
- [10] H. Fu, S. Ebert-Khosla, D. A. Hopwood, C. Khosla, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4166–4170.
- [11] a) S. Donadio, M. J. Staver, J. B. McAlpine, S. J. Swanson, L. Katz, *Science* **1991**, *252*, 675–679; b) P. F. Leadlay, J. Staunton, J. F. Aparicio, D. J. Bevitt, P. Caffrey, J. Cortes, A. Marsden, G. A. Roberts, *Biochem. Soc. Trans.* **1993**, *21*, 218–222; c) J. M. Weber, J. O. Leung, S. J. Swanson, K. B. Idler, J. B. McAlpine, *Science* **1991**, *252*, 114–117; d) D. Stassi, S. Donadio, M. J. Staver, L. Katz, *J. Bacteriol.* **1993**, *175*, 182–189; e) S. Donadio, J. B. McAlpine, P. J. Sheldon, M. Jackson, L. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 7119–7123.
- [12] K. U. Bindseil, A. Zeeck, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 150–156.
- [13] a) H. Decker, S. Haag, G. Udvarnoki, J. Rohr, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, im Druck; b) C. R. Hutchinson, *Med. Res. Rev.* **1988**, *8*, 557–567, zit. Lit.
- [14] M. Zhang, C. Eddy, K. Deanda, M. Finkelstein, S. Picataggio, *Science* **1995**, *267*, 240–243.

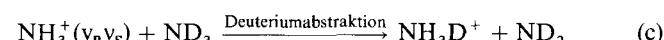
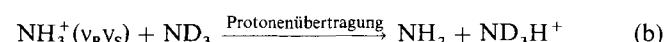
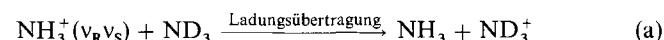
Kontrolle von Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase

Karl-Heinz Gericke*

Es ist der Traum eines Chemikers, durch gezielte Manipulationen an Edukten selektiv unterschiedliche Reaktionskanäle zu erreichen. Einfaches Erhitzen eines Reaktionsgemisches – die Standardoperation des präparativ arbeitenden Chemikers – führt im allgemeinen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von Haupt- und Nebenreaktionen; unter Umständen werden auch neue Reaktionskanäle geöffnet. Eine wirkliche Kontrolle über den Ausgang einer Reaktion wird so aber nicht erzielt. Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen statistisch, und Wärmezufuhr ist der einzige Weg, um die Produktbildung zu beeinflussen. Glücklicherweise gibt es Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel. So zeigen zum Beispiel Untersuchungen zur Reaktion von Wasserstoff- und Chloratomen mit HOD, daß es sehr wohl für die Produktbildung darauf ankommt, welche Bindung vibronisch angeregt wird^[1, 2]: Es ist die gestreckte Bindung, die reagiert. Deshalb kann man das Verhältnis der Produkte OH + HD und OD + H₂ in der Reaktion H + HOD (oder OH + DCI und OD + HCl in der Reaktion Cl + HOD) beeinflussen, indem man verschiedene Seiten des HOD-Eduktmoleküls aktiviert.

Leider ist unsere Kenntnis komplexerer Reaktionen sehr viel begrenzter (so drücken sich Wissenschaftler aus, wenn sie fast nichts wissen). Wird für größere Reaktionssysteme alles statistisch, oder ist der Ausgang doch noch durch spezifische interne

Bewegungen der Edukte bestimmt? Zare und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, daß es im Falle der Umsetzung von NH₃⁺ mit ND₃ möglich ist, das Verzweigungsverhältnis zwischen den drei Reaktionskanälen (a)–(c) zu beeinflussen, je nachdem welche in-



terne Bewegung das NH₃⁺-Ion ausführt, obwohl die Energie der jeweiligen Bewegungsformen gleich ist^[3]. Zwei der sechs Schwingungsmoden vom NH₃⁺ sind für den Verlauf der Reaktion wesentlich (Abb. 1). Im Gegensatz zum neutralen NH₃ ist das positive Ion planar, und die sogenannte „Regenschirmschwingung“ (ν_R) entspricht einer aus der Molekülebene herausführenden Biegeschwingung, während die Strettschwingung (ν_S) einer vollkommen symmetrischen Strettschwingung der H-Atome in der Ebene entspricht.

Durch Multiphotonionisation von NH₃ wird das NH₃⁺-Edukt-Ion wahlweise in zwei nahezu isoenergetischen Zuständen präpariert, die sich dadurch unterscheiden, daß entweder zwei Quanten der Regenschirmschwingung und ein Quant der Strettschwingung (2 ν_R 1 ν_S) oder aber fünf Quanten der ν_R -Mode und kein Quant der ν_S -Mode (5 ν_R 0 ν_S) beteiligt sind. Es wird eine starke Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Art der Eduktbewegung beobachtet: Wenn zwei Quanten der ν_R -

[*] Dr. K.-H. Gericke

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/7982-9445

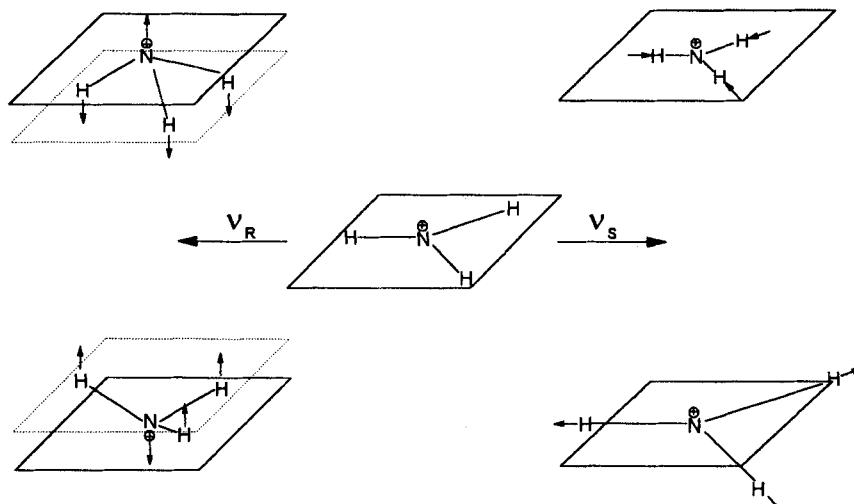


Abb. 1. Bildhafte Darstellung der v_R -Regenschirmschwingung (links) und der v_s -Streckschwingung (rechts) des planaren NH_3^+ -Ions (Mitte). Diese Schwingungsbewegungen haben einen starken Einfluß auf das Verzweigungsverhältnis der $\text{NH}_3^+ + \text{ND}_3$ -Reaktion.

Regenschirmmode (und keins der v_s -Streckmode) angeregt sind, dann werden je 47 % der Produkte über den Protonen- und über den Ladungsübertragungskanal gebildet. Der Deuteriumabstraktionskanal ist nur zu 6 % beteiligt. Sind fünf Quanten der Regenschirmschwingung angeregt, dann nimmt der Beitrag der Ladungsübertragung auf 56 % zu, während der der Protonenübertragung auf 36 % abnimmt. Der Beitrag der Deuteriumabstraktion erhöht sich auf 8 %. Das Verzweigungsverhältnis hängt außerdem noch von der Stoßenergie ab. In jedem Fall nimmt die Bedeutung der Ladungsübertragung und der Deuteriumabstraktion zu Lasten der Protonenübertragung zu, wenn die Regenschirmschwingung stärker angeregt ist^[4, 5]. Allerdings ist es immer noch möglich, daß die Streckschwingung das Verzweigungsverhältnis beeinflußt, da sich die Experimente auch bezüglich eines Quants der v_s -Streckschwingung unterscheiden ($2v_R 1v_s$ gegenüber $5v_R 0v_s$).

In einem weiteren Experiment haben deshalb Zare und Mitarbeiter die Produktbildung bei gleichen Anteilen der Regenschirmanregung ($2v_R$), aber einmal mit ($1v_s$) und einmal ohne ($0v_s$) Streckschwingungsanregung, untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Streckschwingung das Verzweigungsverhältnis für die $\text{NH}_3^+ + \text{ND}_3$ -Reaktion nicht ändert, während die Regenschirmbewegung für alle untersuchten Stoßenergien (1–5 eV) die Ionen-Molekül-Reaktion stark beeinflußt.

Die gute Nachricht ist also, daß der Typ der internen Bewegung eines Eduktmoleküls das Ergebnis einer reaktiven Begegnung steuern kann. Ferner können wir aus diesem Befund schließen, daß die Edukte über die drei Reaktionskanäle direkt und sehr schnell reagieren, denn die Zeit reicht nicht aus, um die Energie vollständig neu zu verteilen. Die schlechte Nachricht ist allerdings, daß sich polyatomare Systeme so komplex verhalten, daß die einfachen Modelle, die sehr erfolgreich zur Erklärung der Modenselektivität in kleinen Systemen wie $\text{H}/\text{Cl} + \text{HOD}$ angewendet werden können, nicht mehr ausreichen, um das Ergebnis dieser Ionen-Molekül-Reaktion zu erklären. Von kleinen Systemen wissen wir, daß eine Vibrationsbewegung in einem Eduktmolekül entlang der Reaktionskoordinate die Reaktivität erhöht, während eine Bewegung senkrecht zur Reaktionskoordinate

unwirksam ist oder sogar die Reaktivität herabsetzt. Zum Beispiel ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ nur unwesentlich, wenn die OH-Schwingung angeregt ist; eine Anregung der H₂-Schwingung hingegen erhöht die Geschwindigkeitskonstante um nahezu zwei Größenordnungen. Dieses Modell erklärt, warum die Regenschirmschwingung in der $\text{NH}_3^+ + \text{HD}_3$ -Reaktion die Deuteriumabstraktion fördert, aber die Protonenübertragung behindert. Allerdings können wir nicht verstehen, warum die Streckschwingung die Protonenübertragung nicht fördert, obwohl die Bewegung der H-Atome entlang der Reaktionskoordinate stattfindet. Offensichtlich ist eine detailliertere theoretische Behandlung statt einer einfachen Reduktion dieser polyatomaren Ionen-Molekül-Reaktion auf ein Dreikörper-Modellsystem nötig.

Stichworte: Ionen-Molekül-Reaktionen · Reaktionskinetik · Reaktionskontrolle

- [1] A. Sinha, M. C. Hsiao, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6333; *ibid.* **1991**, *94*, 4928.
- [2] A. Sinha, J. D. Thoemke, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6333.
- [3] R. D. Guettler, G. C. Jones, Jr., A. Lynmarie, L. A. Posey, R. N. Zare, *Science* **1994**, *266*, 259.
- [4] L. A. Posey, R. D. Guettler, N. J. Kirchner, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3772.
- [5] S. Tomoda, S. Suzuki, I. Koyano, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7268.