

Das große Potential und die breite Anwendbarkeit der hier gezeigten PFG-NMR-Untersuchungen liegt in der Vielzahl der direkt erhaltenen Parameter, die den Transport und die Dynamik von Flüssigkeiten in porösen Materialien charakterisieren (Fluß, zeitlich aufgelöster Massentransfer, Diffusion, Dispersion, Tortuosität, Porosität). Eine einzige Messung, die gewöhnlich weniger als 15 Minuten beansprucht, kann hier bereits einen tiefen Einblick gewähren. Diese quantitativen Untersuchungen zum Massentransfer können mit einer Vielzahl von porösen Materialien durchgeführt werden, in denen eine flüssige Phase innerhalb und zwischen mikro- und makroporösen Porennetzwerken austauscht. Derartige Situationen trifft man beispielsweise beim Grundwassertransport oder beim Transport von Wasser in Pflanzen an sowie in Fermentoren und in den verschiedensten Teilchenpackungen, wie sie in der Biotechnologie, Katalyse oder Chromatographie Verwendung finden.

Eingegangen am 26. Februar 1998 [Z11521]

Stichwörter: Analytische Methoden • Flüssigchromatographie • Massentransfer • NMR-Spektroskopie • Poröse Materialien

- [1] C. F. Poole, S. K. Poole, *Chromatography Today*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam (Niederlande), **1993**.
- [2] G. Guiochon, S. Golshan-Shirazi, A. M. Katti, *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Boston, MA, **1994**.
- [3] C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, MA, **1970**.
- [4] J. Bear, *Hydraulics of Groundwater*, McGraw-Hill, New York, NY, **1979**.
- [5] L. Lake, *Enhanced Oil Recovery*, Prentice-Hall, Clifton, NJ, **1992**.
- [6] U. D. Neue, *HPLC Columns*, Wiley, New York, NY, **1997**.
- [7] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon, Oxford, **1993**.
- [8] M. Sahimi, *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rocks*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [9] U. Tallarek, E. Bayer, G. Guiochon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1494–1505.
- [10] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- [11] P. T. Callaghan, A. Coy, D. MacGowan, K. J. Packer, F. O. Zelaya, *Nature* **1991**, *351*, 467–469.
- [12] J. Kärger, W. Heink, *J. Magn. Reson.* **1983**, *51*, 1–7.
- [13] D. J. Gunn, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1969**, *47*, T351–T359.
- [14] H. Guan, G. Guiochon, E. Davis, K. Gulakowski, D. W. Smith, *J. Chromatogr. A* **1997**, *773*, 33–51.
- [15] U. Tallarek, K. Albert, E. Bayer, G. Guiochon, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **1996**, *42*, 3041–3054.
- [16] M. Hallmann, K. K. Unger, M. Appel, G. Fleischer, J. Kärger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7729–7734.

C-terminale Amidierung von Peptiden – katalysiert von der aus dem Flavedo von Orangen stammenden Peptidamidase**

Václav Čeřovský* und Maria-Regina Kula*

Für die biologische Aktivität vieler Peptidhormone ist eine α -Amidgruppe am C-Terminus der Peptidkette essentiell.^[1] Üblicherweise werden amidierte Peptide durch Festphasensynthese an Benzhydrylamin-Harzen hergestellt oder durch Ammonolyse von C-terminalen Peptidestern, die über konventionelle Peptidsynthesen zugänglich sind. Mit molekulargenetischen Methoden (Rekombinationstechnik) können heute längere Peptide durch Fermentation hergestellt werden. Den Produkten fehlt allerdings die C-terminale Amidgruppe. Wird die Peptidsynthese in einem rekombinanten Wirt mit einer chemischen Modifikation am C-Terminus kombiniert, ist das Schützen aller funktionellen Gruppen an den Peptidkettenketten erforderlich. Daher ist die Entwicklung einer enzymatischen Methode zur Umsetzung der C-terminalen Carboxygruppe eines Peptids zu einer α -Amidgruppe wünschenswert.

Die enzymatische Amidierung von Peptiden mit Ammoniak als Nucleophil ist selten beschrieben worden.^[2] Kurze Modellepeptide und Aminosäurederivate wurden durch Protease-katalysierte Ammonolyse der zugehörigen Ester amidiert.^[3, 4] Zwar sind enzymatische Methoden vorteilhaft in Peptidsynthesen,^[5] doch werden Proteasen nur in begrenztem Umfang zur Amidierung eingesetzt – vor allem wegen der Gefahr der unerwünschten Produkt-Proteolyse. Wir haben 1990 ein Enzym mit ungewöhnlichen Eigenschaften isoliert, das Peptidamide regioselektiv am C-Terminus hydrolysiert, ohne Peptidbindungen oder Amidfunktionen in der Seitenkette anzugreifen.^[6] Das Enzym wurde aus dem Flavedo von Orangenschalen isoliert und als eine Peptidamidase charakterisiert.^[7] Wegen seiner vielfältigen Substraterkennungsmöglichkeiten ist das Enzym vielseitig einsetzbar beim Schützen von α -Carboxygruppen in enzymatischen Peptidsynthesen.^[5]

Unser Ziel war es, die Peptidamidase zur Katalyse der Umkehrreaktion einzusetzen, der C-terminalen Amidierung von Peptiden (Gl. (1); R¹: Aminosäure- oder Peptidrest; R²: Seitenkette einer α -Aminosäure), zumal diese Reaktion noch



[*] Dr. V. Čeřovský

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Czech Academy of Sciences
Flemingovo 2, 166 10 Prag 6 (Tschechische Republik)
Fax: (+420) 2-24310090
E-mail: cerovsky@uochb.cas.cz

Prof. Dr. M.-R. Kula
Institut für Enzymtechnologie der Universität Düsseldorf
Forschungszentrum Jülich, D-52428 Jülich
Fax: (+49) 2461-612490
E-mail: M.-R.Kula@fz-juelich.de

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für V. Č.) und der Forschungsagentur der Tschechischen Republik (Az 203/95/0014).

nicht beschrieben worden ist. Im allgemeinen wird ein „kinetischer Ansatz“ in der enzymatischen Peptidsynthese für effektiver gehalten als die Umkehrreaktion der Peptidhydrolyse (thermodynamischer Ansatz).^[5] Da die Peptidamidase keine Esterase-Aktivität hat, war nur ein thermodynamischer Ansatz möglich. In wässriger Lösung liegt das Gleichgewicht der Peptidamidase-katalysierten Reaktion sehr weit auf der Seite der Hydrolyseprodukte. Erste Versuche, die Rückreaktion mit Ammoniumacetat im Überschuß in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln nachzuweisen, waren nicht erfolgreich.

Wir berichten hier über die systematische Untersuchung der Peptidamidierung mit Z-Gly-Phe-OH (Z=Benzylcarbonyl) als Acylkomponente und Ammoniumhydrogencarbonat als Ammoniumdonor. Wurde die Reaktion in Acetonitril in Gegenwart geringer Mengen Wasser durchgeführt,^[8] konnte das Peptidamid nachgewiesen werden. Die optimale Dipeptidkonzentration betrug 0.05 M; erhöhte man die Konzentration auf 0.1 M, wurde die Reaktionsmischung infolge der Fällung des Dipeptidammoniumsalzes viskos und das Substrat der Reaktion entzogen. Gemäß Abbildung 1 beträgt das

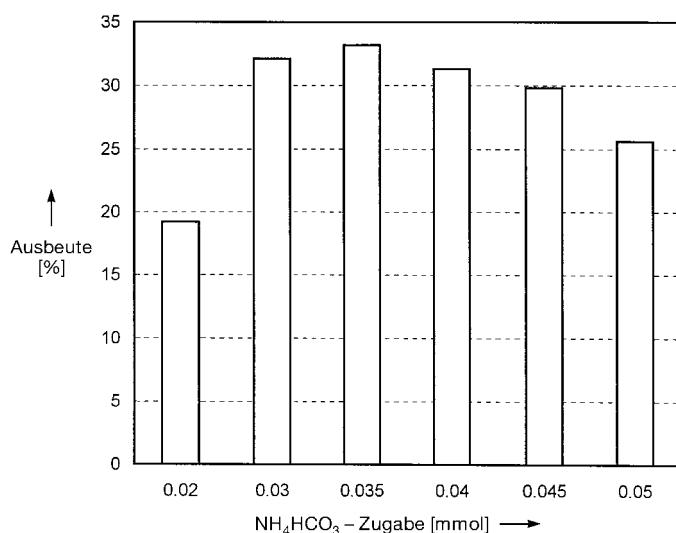


Abb. 1. Einfluß der Ammoniumionen-Konzentration auf die Produktausbeute in der Peptidamidase-katalysierten Synthese von Z-Gly-Phe-NH₂ in Acetonitril (Wassergehalt 5%). Reaktionsbedingungen: 0.025 mmol Z-Gly-Phe-OH, 2 mg Amidase, 0.50 mL Gesamtvolume, 48 h, 40 °C.

optimale Verhältnis von Acylkomponente zu Ammoniumhydrogencarbonat 1:1.4. Das in geringem Überschuß vorliegende Ammoniumsalz stabilisiert ein schwach alkalisches Milieu für die Amidase-katalysierte Reaktion, während die Gefahr der Ausfällung der Ammoniumsalze minimiert wird.

Mit Ammoniumsalzen starker anorganischer und organischer Säuren wurden – mit Ausnahme von Diammoniumhydrogenphosphat als Ammoniumdonor – sehr geringe Ausbeuten an Amid erhalten (Tabelle 1). In Gegenwart dieser Salze wird die für die optimale Enzymaktivität^[7] nötige Basizität des Reaktionsmediums nicht erreicht, wie durch Messung der scheinbaren pH-Werte überprüft wurde. Allerdings werden mit einer stärkeren Base wie Ammoniumcarbamid nur niedrige Ausbeuten unter Standardbedingungen

Tabelle 1. Peptidamidase-katalysierte Amidierung von Z-Gly-Phe-OH mit unterschiedlichen Ammoniumsalzen (Lösungsmittel: Acetonitril mit 5 % Wassergehalt).^[a]

Ammoniumsalz	T [°C]	Ausbeute [%]
Ammoniumhydrogencarbonat	25	20.0
	30	26.0
	35	29.0
	40	31.5
	45	30.5
Ammoniumsulfat	40	0.5
Diammoniumhydrogenphosphat	40	32.0
Ammoniumacetat	40	5.0
Diammoniumtartrat	40	8.5
Ammoniumcarbamid	40	4.0 ^[b]
	40	24.5 ^[c]
	40	31.0 ^[d]

[a] 0.025 mmol Z-Gly-Phe-OH, 0.04 mmol Ammoniumsalz, 2 mg Amidase, 0.50 mL Gesamtvolume, 48 h. [b, c, d] Mit 0.04, 0.025 bzw. 0.015 mmol Ammoniumcarbamid als Donor.

erreicht. Durch Senken der Ammoniumcarbamid-Konzentration konnten die Ausbeuten erheblich verbessert werden (Tabelle 1). Offensichtlich ist für den optimalen Ablauf der enzymatischen Reaktion ein schwach alkalischer „pH-Wert“ erforderlich, der durch die Konzentration des Nucleophils eingestellt wird.

Die Abhängigkeit der Amidsynthese von der Wasserkonzentration ist in Abbildung 2 dargestellt. Die besten Ergebnisse wurden in Acetonitril mit einem Wassergehalt von 5 %

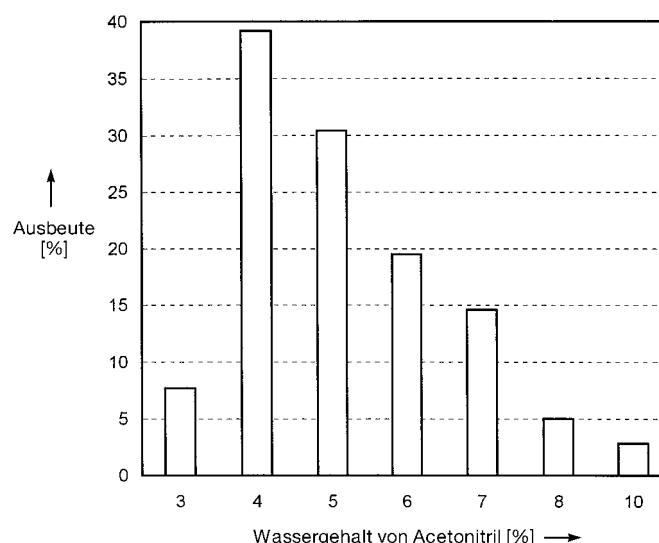


Abb. 2. Einfluß der Wasserkonzentration auf die Produktausbeute in der Peptidamidase-katalysierten Synthese von Z-Gly-Phe-NH₂ in Acetonitril. Reaktionsbedingungen: 0.025 mmol Z-Gly-Phe-OH, 0.04 mmol NH₄HCO₃, 2 mg Amidase, 0.50 mL Gesamtvolume, 72 h, 40 °C.

erreicht. Eine Verringerung des Wassergehalts auf 4 % hatte zwar einen positiven Einfluß auf die Amidierung, doch fiel das Peptid unter diesen Bedingungen leicht als Ammoniumsalz aus, so daß die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt wurde. Die unmittelbare Ausfällung des Ammoniumsalzes bewirkt vermutlich die drastische Verringerung der Peptidamidausbeute bei einem Wassergehalt von 3 % im Reaktionsmedium.

In anderen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie 2-Propanol, 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran, Diisopropylether oder Ethylacetat in Gegenwart von 5% Wasser trat keine Amidierung des Substrats auf.

Die optimale Temperatur für die Reaktion betrug 40°C (Tabelle 1). Der Zeitverlauf der Amidierung von Z-Gly-Phe-OH ist in Abbildung 3 dargestellt. Die maximale Produktausbeute im Gleichgewicht war nach zwei Tagen

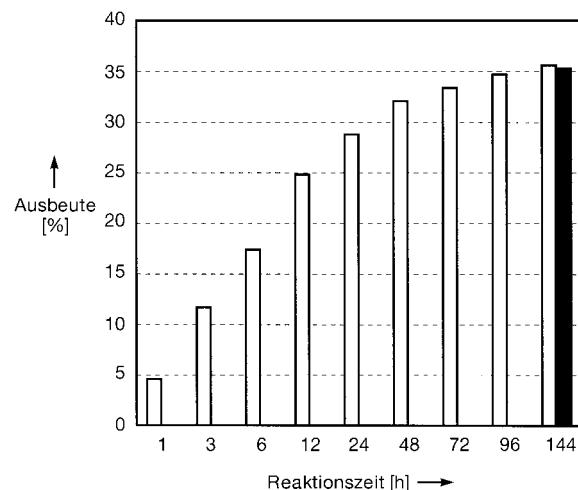


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Peptidamidase-katalysierten Amidierung von Z-Gly-Phe-OH in Acetonitril (Wassergehalt 5%). Reaktionsbedingungen: 0.025 mmol Z-Gly-Phe-OH, 0.035 mmol NH₄HCO₃, 2 mg Amidase, 0.50 mL Gesamtvolume pro Einzelinkubation, 40°C; Balken (leer): Enzymzugabe nur zu Beginn der Reaktion; Balken (ausgefüllt): erneute Enzymzugabe (2 mg) nach 72 h.

erreicht und blieb während weiterer vier Tage annähernd konstant. Die erneute Enzymzugabe nach 72 h hatte keinen Einfluß auf den Umsatz bei weiteren 72 h Inkubationszeit. Das Enzym wirkt unspezifisch gegenüber den Aminosäureseitenketten des Peptids in der Hydrolyse.^[6, 7] Der Umsatz bei der enzymatischen Amidierung in Acetonitril/5% Wasser scheint von der Struktur des Peptidsubstrats beeinflußt zu werden (Tabelle 2): Schlechte Ausbeuten wurden in Mischungen erhalten, die zur Bildung der unlöslichen Ammoniumsalze führten. Die Ursachen für die drastische Verringerung der Ausbeute von Z-Gly-Tyr-NH₂ (verglichen mit der von Z-Gly-Phe-NH₂) sind noch unbekannt.

Tabelle 2. Peptidamidase-katalysierte Amidierung von Peptiden in Acetonitril mit 5% Wassergehalt.^[a]

Peptid	Ausb. [%] an Amid	Fällung des Ammonium- salzes	t _{ret} [min] Amid	t _{ret} [min] Peptid
Z-Gly-Phe-OH	33.5	nein	6.73	8.84
Z-Gly-Leu-OH	27.5	ja ^[b]	5.83	7.89
Z-Gly-Tyr-OH	1.0	ja	3.96	4.71
Z-Ala-Phe-OH	8.0	ja ^[c]	8.08	11.04
Z-Leu-Phe-OH	23.0	nein	19.84	26.83
Z-Pro-Phe-OH	21.5	nein	11.58	14.57
Z-Phe-Ala-OH	33.0	ja ^[b]	8.10	9.90
Z-Ala-Pro-Leu-OH	24.0	nein	8.75	10.75

[a] 0.025 mmol Peptid, 0.035 mmol NH₄HCO₃, 2 mg Amidase, 0.50 mL Gesamtvolume, 72 h, 40°C. [b] Ausfällung nach 40 h. [c] Sofortige Ausfällung.

Die begrenzten Anwendungsmöglichkeiten der enzymatischen Peptidamidierung sind hauptsächlich auf Löslichkeitsparameter zurückzuführen. So muß die Ausfällung der Peptidsubstrate als Ammoniumsalze vermieden werden. Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz der Peptidamidase in der Amidierung ist ein Lösungsmittelgemisch, das optimale Eigenschaften bezüglich der Löslichkeit des Substrats aufweist. Der für die Reaktion notwendige Überschuß an Nucleophil ist erstaunlich gering. Der Ammoniumdonor sollte so gewählt werden, daß ein geeigneter pH-Wert im Reaktionsmedium aufrechterhalten werden kann. Diese Anforderungen sind nur individuell für das jeweilige Peptid erfüllbar. Gemäß unserer Ergebnisse ist die direkte enzymatische Amidierung einer nicht aktivierten α -Carboxylatgruppe in Peptiden möglich. Das benötigte Enzym kann aus Orangenschalen, einem Abfallprodukt bei der Saftherstellung, durch einfache Extraktion über zwei Stufen isoliert werden.^[9] Pro kg Schalen werden 300–500 U erhalten. Da das nicht umgesetzte Peptid leicht zurückerhalten werden kann, scheint die enzymatische Amidierung nach weiterer Optimierung wirtschaftlich durchführbar.

Experimentelles

Typische Vorschrift für die Amidase-katalysierte Amidierung von Peptiden: Die enzymatischen Amidierungen wurden in 2-mL-Plastikröhrchen mit Schraubverschluß durchgeführt, die auf einer Rotationsschüttelmaschine bei 1000 Upm und unterschiedlichen Temperaturen inkubiert wurden. Das Benzyloxycarbonyldipeptid (0.025 mmol) wurde in 475 μ L Acetonitril gelöst, die gewünschte Wasser- und Donorkonzentration durch Zugabe von Wasser bzw. 2 M Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung eingestellt und mit Acetonitril auf das berechnete Volumen von 500 μ L aufgefüllt. Nach Zugabe von 2 mg lyophilisierter Peptidamidase wurde die Suspension mehrere Tage bei 40°C geschüttelt. Vor dem Beenden der Reaktion wurde der scheinbare pH-Wert der Mischung mit pH-Indikatorpapier überprüft. Der Inkubationsansatz wurde mit 1.50 mL einer 50proz. wässrigen Methanol-Lösung, die 1% Trifluoressigsäure (TFA) enthält, verdünnt und die Reaktion auf diese Weise abgebrochen. Die Ausbeuten wurden durch HPLC-Analyse ermittelt (RP-18-Säule, Merck, WP-300, 5 μ m, 25 \times 0.4 cm, isokratische Bedingungen, Laufmittel Methanol/0.1% TFA 45/55, Flußrate 1.0 mL min⁻¹, Detektion bei 254 nm). Der jeweils neu auftretende Peak war auf das Peptidamid zurückzuführen und trat bei der gleichen Retentionszeit auf wie der Peak der jeweiligen Vergleichsprüfung. Um die Zeit-Umsatz-Kurve der Amidase-katalysierten Reaktion von Z-Gly-Phe-OH aufzunehmen, wurden die Amidierungen in mehreren Teströhrchen parallel durchgeführt und jeweils nach einer vorgegebenen Zeit beendet.

Synthese von Z-Gly-Phe-NH₂: Z-Gly-Phe-OH (357 mg, 1 mmol) wurde in einem Gemisch aus 19 mL Acetonitril und 0.3 mL Wasser gelöst. Nach Zugabe von 0.7 mL 2 M Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung und 80 mg lyophilisierter Peptidamidase wurde das Gefäß verschlossen und 4 d bei 35°C geschüttelt. Gemäß der HPLC-Analyse betrug die Ausbeute an Z-Gly-Phe-NH₂ 31 %. Das neutrale Produkt wurde durch Kationen- und Anionenaustauschchromatographie isoliert und aus Ethylacetat/Petroleumether kristallisiert. Es wurden 82 mg Peptidamid erhalten (23 % Ausbeute an isoliertem Produkt), das laut DC- und HPLC-Analyse rein vorlag. Der Schmelzpunkt von 133–134°C war in Einklang mit dem einer Vergleichsprüfung, die Aminosäureanalyse lieferte 1.00 Gly, 0.99 Phe; FAB-MS: 356.1 [M+H]⁺.

Die Peptidamidase wurde nach Literaturvorschriften isoliert.^[7, 9] Das lyophilisierte Enzym wies mit Z-Gly-Tyr-NH₂ als Substrat eine Aktivität von 0.2 U mg⁻¹ auf. Die Peptide wurden von Bachem (Deutschland), die Ammoniumsalze von Fluka (Schweiz) bezogen.

Eingegangen am 10. Februar 1998 [Z11456]

Stichwörter: Amide · Enzyme · Enzymkatalyse · Peptide

- [1] D. J. Merkler, *Enzyme Microb. Technol.* **1994**, *16*, 450–456.
- [2] K. Breddam, F. Widmer, J. T. Johansen, *Carlsberg Res. Commun.* **1981**, *46*, 121–128.
- [3] F. Widmer, K. Breddam, J. T. Johansen, *Carlsberg Res. Commun.* **1981**, *46*, 97–106.
- [4] S.-T. Chen, M.-K. Jang, K.-T. Wang, *Synthesis* **1993**, 858–860.
- [5] H.-D. Jakubke, P. Kuhl, A. Könnecke, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 79–87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 85–93.
- [6] D. Steinke, M.-R. Kula, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1204–1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1139–1140.
- [7] D. Kammermeier-Steinke, A. Schwarz, C. Wandrey, M.-R. Kula, *Enzyme Microb. Technol.* **1993**, *15*, 764–769.
- [8] V. Čefovský, K. Martinek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, *54*, 2027–2041.
- [9] U. Stelkes-Ritter, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1994**.

Sekundäre Bindungen zwischen Halogenen und Chalkogenen oder Pnicogenen**

Gregory A. Landrum und Roald Hoffmann*

Je mehr Kristallstrukturen wir kennen, desto offensichtlicher wird, daß es im festen Zustand eine Vielzahl von Kontakten gibt, die im Bereich zwischen einer Bindung und einer van-der-Waals-Wechselwirkung liegen. Alcock führte hierfür den nützlichen Begriff der sekundären Bindung (secondary bonding) ein und formulierte eine Reihe von Regeln für das Auftreten dieser Kontakte sowie für deren Richtungsabhängigkeit.^[1]

Für elektronenreiche Hauptgruppenelement-Verbindungen existieren zwei gängige Wege, die elektronische Struktur sekundär gebundener Einheiten zu beschreiben: entweder über hypervalente (elektronenreiche Drei- oder Mehrzentren-)Bindungen^[2] oder über gerichtete Donor-Acceptor-Bindungen.^[3] Wir sind der Meinung, daß diese beiden Sichtweisen im Grunde gleichwertig sind, obwohl wir bezweifeln, daß bei der Verteidigung der beiden chemischen Weltanschauungen bereits alles Pulver verschossen wurde.

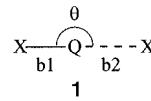
In neueren Untersuchungen nutzten wir das Konzept der Donor-Acceptor-Wechselwirkung für die Interpretation von Rechnungen zu hypervalenten Bindungen in Trihalogeniden und Wasserstoffdihalogeniden,^[4] zu intermolekularen Wechselwirkungen in R₂QX₂ (Q=Se, Te; X=I, Br, Cl)^[5] und zu

sekundären Bindungen in den Dimeren von Ph₂IX und XF₃ (X=I, Br, Cl).^[6] Diese Studien und die Bedeutung der Richtungsabhängigkeit für die sekundäre Bindung^[7] veranlaßten uns zu einer allgemeineren Betrachtung über die Natur von sekundären Bindungen. Für den vorliegenden Beitrag nutzten wir die Cambridge Structural Database (CSD),^[8] um sekundäre Bindungen und deren Geometrien in Festkörpern zu bestimmen, die Chalkogene oder Elemente der Stickstoffgruppe (Pnicogene) als eine und Halogene als zweite wechselwirkende Gruppe enthalten.^[9] Die in unserer Suche in der CSD vorgegebene Anordnung der Atome ist in **1** dargestellt. Als ein Suchkriterium gaben wir vor, daß b1 in der Datenbank als Bindung (gleich welcher Art) indiziert sein muß; b2 konnte jede Art von Kontakt (bindend, nicht bindend, inter- oder intramolekular) sein und mußte weniger als 4.5 Å betragen, und es mußte gelten 150° ≤ θ ≤ 180° (Eine von Alcocks Regeln betont die Notwendigkeit einer annähernden Kolinearität von primären und sekundären Bindungen. Tatsächlich zeigen die Strukturen der zahlreichen bekannten Polyiodide, daß eine Kolinearität nicht essentiell ist. Strukturbestimmend ist die Überlappung zwischen Donor- und Acceptorfunktionen.). Um eine möglichst große Allgemeingültigkeit zu erreichen, wurden keine Einschränkungen hinsichtlich der Oxidationsstufen oder der Koordinationszahlen für die Atome gemacht, die an den Bindungen beteiligt sind.

Wir führten alle Suchen in der CSD mit der Software „Quest“ durch, die mit der Datenbank vertrieben wird. Der erhaltene Datensatz war mit fast 3000 Einträgen sehr groß. Wir bearbeiteten ihn daher mit einer selbst entworfenen Software nach, um sicherzustellen, daß b1 ≤ b2 ist (wenn nötig wurden die beiden Werte vertauscht), und um Bindungsasymmetrieparameter zu berechnen sowie Mehrfacheinträge zu entfernen.

Auch wenn die CSD-Recherchen für alle möglichen Kombinationen von Q=As, Sb, Bi, Se, Te und X=F, Cl, Br, I durchgeführt wurden, diskutieren wir hier aus Platzgründen und da die verschiedenen Datensätze ähnliche Eigenschaften zeigen nur zwei Ergebnissätze: die vollständigen X-Serien für Q=Sb und Te.

Abbildung 1 zeigt das Streudiagramm von b1 und b2 für die Systeme Q=Sb, Te und X=F, Cl, Br, I. Einige Eigenschaften springen sofort ins Auge: Zunächst scheinen die Bindungspaare für Q=Sb in zwei separate Sätzen gruppiert zu sein. Der erste Satz, der im Bereich einer Linie b1=b2 liegt, knüpft an den zweiten Satz bei großen b1-Werten an. Die Kurve von Satz 2 steigt steil an, wenn b1 kürzer wird. Zu beachten ist, daß wir verschiedene Maßstäbe für die b1- und b2-Abstände wählten, um die Daten möglichst kompakt darzustellen. Daß wir zwei getrennte Sätze von Bindungspaar-Typen erhielten – statt einen einfachen Satz (der unserem Satz 2 entspricht), wie er in früheren Untersuchungen mit Strukturdatenbanken beobachtet wurde (siehe z.B. Kap. 7 in Lit. [9a] und Lit. [9e]) –, liegt an den von uns verwendeten, sehr allgemein gehaltenen Suchkriterien. Die Einschränkungen hinsichtlich der Oxidationsstufe und Koordinationszahl in früheren Arbeiten schließen das Auftreten von Satz 1 aus, der fast ausschließlich aus Sb⁵⁺-Verbindungen besteht.



[*] Prof. Dr. R. Hoffmann, Dr. G. A. Landrum^[+]

Department of Chemistry and Materials Science Center
Cornell University, Ithaca, NY 14853-1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-5707

[+] Derzeitige Adresse:

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen

[**] Wir danken der National Science Foundation (CHE 94-08455) für die Unterstützung unserer Arbeit, Silicon Graphics für die Computerhardware, die für diese Arbeit benutzt wurde, und Hans-Beat Bürgi für die aufschlußreichen Kommentare.