

Das symmetrisch substituierte Tolanderivat  $2^+$  zeichnet sich durch eine sehr intensive, lösungsmittelabhängige IV-CT-Bande im NIR-Spektrum aus. Während die Ladung in den meisten zweikernigen Übergangsmetallverbindungen der Klasse II hauptsächlich an einem Metallatom lokalisiert ist,<sup>[1]</sup> ist die Ladung in  $2^+$  teilweise innerhalb einer Triphenylamin-Einheit delokalisiert. Da der Beitrag der Reorganisationsenergie um so höher ist, je stärker die Ladungsstörung bei der Anregung lokalisiert ist, führt die partielle Delokalisierung zu im Verhältnis zu  $V$  kleinen Werten für  $\lambda_v$  und  $\lambda_s$ . Der Elektronentransfer ist daher extrem schnell. Ein trimeres System  $3^{3+}$ , das  $2^+$  ähnelt, wurde ebenfalls untersucht und weist einen zweidimensionalen entarteten IV-CT auf.

Eingegangen am 18. Februar 1998 [Z11490]

**Stichwörter:** Amine • Cyclovoltammetrie • Elektronentransfer • Gemischtvalente Verbindungen • Semiempirische Rechnungen

- [1] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- [2] *Chem. Rev.* **1992**, 92, 369. Diese Ausgabe von *Chem. Rev.* beschäftigt sich mit Elektronentransferprozessen in biologisch relevanten Systemen.
- [3] M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, 10, 247. Robin und Day unterscheiden zwischen völlig unabhängigen Redoxzentren (Klasse I), schwach oder mäßig stark gekoppelten Redoxzentren (Klasse II) und stark gekoppelten/vollständig delokalisierten Redoxzentren (Klasse III).
- [4] a) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6313; b) *ibid.* **1997**, 119, 10213, zit. Lit.; c) *ibid.* **1998**, 120, 1924.
- [5] a) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auwaraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5052; Corrigendum: *ibid.* **1996**, 100, 18006; b) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auwaraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17079; c) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2106.
- [6] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2817, zit. Lit.
- [7] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [8] Die Verbindungen **2** und **3** wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie Mikroanalyse (**2**) oder Hochauflösungs-Massenspektrometrie (**3**) charakterisiert. Nach Einreichen dieser Veröffentlichung erfuhren wir von einem Patent, das die Synthese einer zu **3** ähnlichen Verbindung beschreibt: J. Shi, C. H. Chen, S. A. Van Slyke, C. W. Tang (Eastman Kodak), US-A 5554450, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 312133p].
- [9] Die Cyclovoltammetrie wurde mit einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Pt-Scheibenelektrode und einer Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode in 0.1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durchgeführt. Interner Standard:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 250  $\text{mV s}^{-1}$ .
- [10] Die Cyclovoltammetrie-Lösungen wurden mit einer Spritze in eine spektroelektrochemische Zelle überführt; siehe J. Salbeck, I. Auerbach, J. Daub, *DEHEMA Monogr.* **1988**, 112, 177; J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 340, 169; J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2169.
- [11] a) F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2406; b) W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 577. Die Radikalbanden von  $2^+$  und  $3^{3+}$  treten bei fast derselben Wellenlänge (ca. 740 nm) auf wie die von  $2^{2+}$  und  $3^{6+}$ .
- [12] AM1-CI-Berechnungen wurden mit dem MOPAC93-Programmpaket (Fujitsu) durchgeführt. Die Geometrie von  $3^{3+}$  (die Methoxygruppen zur Vereinfachung nicht berücksichtigt) wurde auf dem UHF-Niveau als Quartett-Zustand optimiert, wobei die Geometrie auf  $D_3$ -Symmetrie beschränkt war. Diese Geometrie wurde für eine

CI-Rechnung verwendet, bei der drei doppelt besetzte und drei einfach besetzte Orbitale berücksichtigt wurden (Parameter: C.I. = (6,3), open(3,3)).

- [13] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135.
- [14] C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A.* **1994**, 82, 47.
- [15] a) R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1788; b) R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 399.
- [16] Der Extinktionskoeffizient in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde aus den spektroelektrochemischen Daten berechnet, da die exakte stöchiometrische Oxidation nicht möglich war. Der Extinktionskoeffizient bei der höchsten IV-CT-Absorption während der Oxidation bezieht sich auf eine Konzentration  $c(2^+) = c(2)_0 \sqrt{K_{\text{CO}}}/(2 + \sqrt{K_{\text{CO}}})$  mit  $K_{\text{CO}} = 236$ .
- [17] Die Verwendung des N-N-Abstandes für  $d$  ist etwas ungenau, da die Ladung tatsächlich teilweise über die Phenylringe delokalisiert ist; siehe Lit.[5a].
- [18] M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4393.
- [19] S. F. Nelsen, Y. Kim, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2045.
- [20] Wir wendeten die Methode von Nelsen et al. an, die auf AM1-UHF-Berechnungen basiert: S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 677.
- [21] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 441.
- [22] Der Kernfrequenzfaktor wurde numerisch aus  $g(\nu_s T) = 1.17$  mit  $g(\nu_s T) = \left[ \frac{h\nu_s}{2k_B T} \coth \frac{h\nu_s}{2k_B T} \right]^{1/2}$  bei 298 K berechnet; siehe Lit. [13].
- [23] Entnommen aus: S. F. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12276; siehe auch Lit. [18].
- [24] M. E. Gress, C. Creutz, C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1522.
- [25] N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1975**, 10, 361.
- [26] G. E. McManis, R. M. Nielson, M. J. Weaver, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1827.

## Stark positiver allosterischer Effekt bei der molekularen Erkennung von Dicarbonsäuren durch einen Cer(IV)-bis[tetrakis(4-pyridyl)-porphyrinat]-Doppeldecker\*\*

Masayuki Takeuchi, Tomoyuki Imada und Seiji Shinkai\*

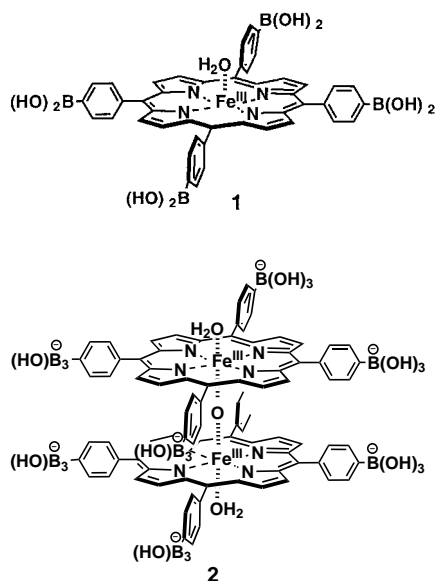
In der Natur sind positive und negative allosterische Effekte dort allgegenwärtig, wo biologische Vorgänge einer effizienten, auf chemische oder physikalische Signale aus der Außenwelt reagierenden Steuerung bedürfen. Typische Beispiele<sup>[1–4]</sup> sind die kooperative Bindung von Sauerstoffmolekülen an Hämoglobin,<sup>[1]</sup> die Hexamerisierung des Arginin-Repressors<sup>[2]</sup> und ein kooperativer Effekt, der von der Konzentration von Arachidonsäure enthaltenden Phospholipiden abhängt, bei cytosolischer Phospholipase  $A_2$ .<sup>[3]</sup> Der solche biologischen Vorbilder imitierende Aufbau von allosterischen Systemen ist von großer Bedeutung für die Entwicklung künstlicher Rezeptoren, deren Komplexbil-

[\*] Prof. S. Shinkai, Dr. M. Takeuchi, Dr. T. Imada  
Department of Chemical Science and Technology  
Faculty of Engineering, Kyushu University  
Fukuoka 812 (Japan)  
Fax: (+81)92-642-3611  
E-mail: seijitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Projekt „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“, Förder-Nr. 08CE2005).

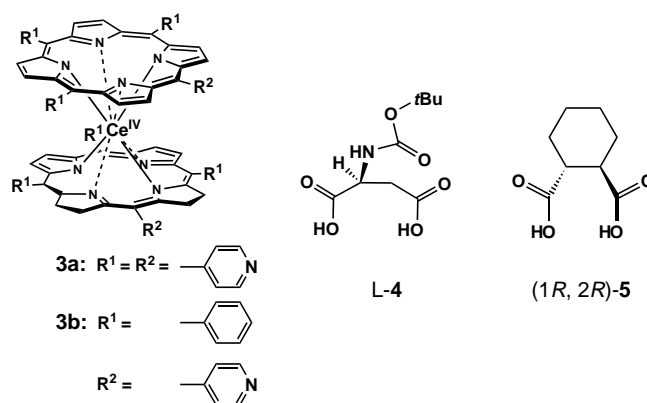
dungstendenz oder deren katalytische Aktivität über allosterische Effekte reguliert werden kann.<sup>[5]</sup> Des weiteren ist dieses Prinzip sehr nützlich, wenn schwache chemische oder physikalische Signale verstärkt und in andere, einfacher zu vermessende Signale umgewandelt werden sollen. In mehreren Fällen konnten solche allosterischen Systeme nachgebildet werden.<sup>[5–7]</sup> Unseres Wissens gibt es aber erst ein Beispiel für ein positiv-allosterisches System mit großem Hill-Koeffizienten  $n$ , das sich durch eine kooperative Bindung von Sacchariden an ein cyclotetrameres Resorcinderivat auszeichnet ( $n = 4$ ).<sup>[6]</sup>

Wir haben bereits den vier Boronsäure-Gruppen enthaltenden Porphyrinatoeisen(III)-Komplex **1** synthetisiert.<sup>[7]</sup> Das hieraus bei alkalischen pH-Werten entstehende  $\mu$ -Oxidimer **2**



hat eine außerordentlich hohe Affinität und Selektivität für Glucose und Galactose, jedoch wird nur ein Paar von Boronsäuregruppen unter Bildung eines 1:1-Komplexes als Bindungsstelle genutzt, während die übrigen drei Paare kein Saccharidmolekül binden.<sup>[7]</sup> Der stark negative allosterische Effekt wurde darauf zurückgeführt, daß die Aufnahme des ersten Saccharidmoleküls eine Neigung der beiden Porphyrinebenen gegeneinander bewirkt. Entsprechend müßte ein zweites leichter gebunden werden, wenn das erste die Rotation der Porphyrin-Einheiten unter Erhaltung ihrer parallelen Orientierung unterbinden würde; das System sollte dann also einen positiven allosterischen Effekt aufweisen.

Um ein solches System auf Porphyrinbasis zu konstruieren, wählten wir einen Cer(IV)-bis(porphyrinat)-Doppeldecker,<sup>[8,9]</sup> und zwar das Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin-Derivat **3a**.<sup>[8a,f–h]</sup> Dieses Molekül genügt unseren Anforderungen: Erstens dürfte – in Analogie zu ähnlichen Cer(IV)-bis(diarylporphyrin)- und Cer(IV)-bis(tetraarylporphyrin)-Komplexen, die von Aida et al.<sup>[9,10]</sup> untersucht wurden – bei Raumtemperatur eine langsame Rotation der Porphyringruppen relativ zueinander möglich sein, zweitens ist eine Neigung der Porphyrinebenen gegeneinander schwieriger als bei **2**, und drittens stehen vier Paare von 4-Pyridylgruppen als potentielle Wasserstoffbrücken-Acceptoren für Dirole, Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren zur Verfügung. Die Verbindung **3b**, die nur



ein Paar von Pyridylgruppen hat, wurde zu Vergleichszwecken hergestellt. Wir ermittelten für **3a** einen stark positiven allosterischen Effekt mit  $n = 4$  bei hoher Selektivität für die Enantiomere der BOC-Asparaginsäure **4** und der *trans*-1,2-Cyclohexandicarbonsäure **5** (BOC = *tert*-Butoxycarbonyl).

Die Verbindungen **3a** und **3b** wurden aus 5,10,15,20-Tetrapyridylporphyrin<sup>[11]</sup> bzw. 5,10,15-Triphenyl-20-pyridylporphyrin<sup>[11]</sup> nach dem von Buchler und Nawra beschriebenen Verfahren<sup>[8a]</sup> synthetisiert. Die Produkte wurden anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen identifiziert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden an Lösungen in Dichlormethan/Ethylacetat (30/1) bei 25 °C gemessen. Als chirale Gastverbindungen wählten wir fünf  $\alpha$ -Aminosäurederivate,<sup>[12]</sup> L-Weinsäure, Dimethyl-L-tartrat und **5**.

Zunächst wurden Circular dichroismus(CD)-Spektren von **3a** und **3b** in Gegenwart je einer der acht Gastverbindungen gemessen. Wie in Abbildung 1 dargestellt ist, waren bei **3a** in

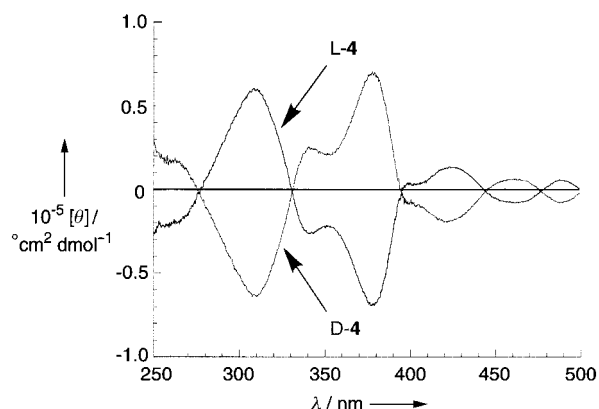


Abb. 1. CD-Spektren von **3a** ( $10^{-4}$  M) in Gegenwart von **4** ( $10^{-2}$  M) in Dichlormethan/Ethylacetat (30/1) bei 25 °C. Ähnliche CD-Spektren wurden in Gegenwart der Enantiomere von **5** erhalten, wobei im Falle von (1*R*,2*R*)-**5** der Circular dichroismus dasselbe Vorzeichen wie in Gegenwart von L-**4** hat.  $[\theta]$ : Molare Elliptizität.

Gegenwart von **4** oder **5** deutlich Excitonenkopplungs-CD-Banden erkennbar. In Gegenwart der anderen sechs Gastverbindungen war **3a** CD-inaktiv. Demgegenüber war **3b** in Gegenwart aller Gastverbindungen CD-inaktiv. Die in Abbildung 1 erkennbaren starken CD-Banden treten also nur bei einem Teil der Wirt/Gast-Kombinationen auf. In Abbildung 2 ist der  $[\theta]_{\max}$ -Wert bei 310 nm gegen die Konzentration

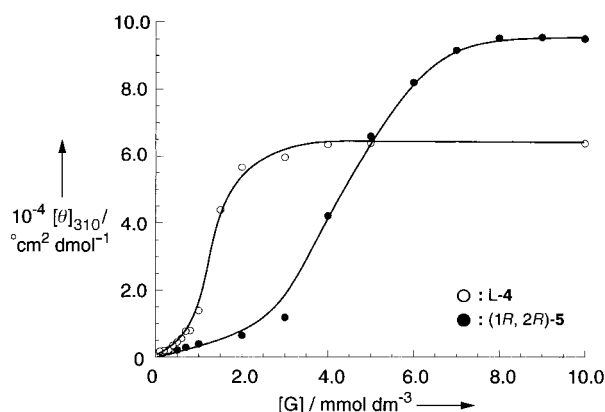


Abb. 2. Auftragung von  $[\theta]_{\max}$  bei 310 nm für **3a** gegen die Konzentration der Gastverbindung (Meßbedingungen siehe Abb. 1).  $[G]$  = Gastkonzentration.

der Gastverbindung aufgetragen. Deutlich ist der sigmoide Verlauf der Kurven zu erkennen, der darauf hinweist, daß die Aufnahme der Gastmoleküle durch **3a** „selbstbeschleunigend“ verläuft. Dieser kooperative Vorgang kann mit der Hill-Gleichung<sup>[13]</sup> [Gl. (1)] analysiert werden;  $K$  die

$$\log(y/(1-y)) = n \log[G] + \log K \quad (1)$$

Assoziationskonstante und  $n$  der Hill-Koeffizient;  $y = K/([G]^{-n} + K)$ . Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden ergaben sich für **L-4** die Werte  $K = 2.63 \times 10^{11} (\text{mol dm}^{-3})^{-4}$  und  $n = 3.9$  (Korrelationskoeffizient  $\rho = 0.988$ ) und für **(1R,2R)-5**  $K = 2.75 \times 10^9 (\text{mol dm}^{-3})^{-4}$  und  $n = 4.0$  ( $\rho = 0.995$ ). Die 1:4-Zusammensetzung der CD-aktiven Komplexe wurde auch durch eine Job-Auftragung<sup>[14]</sup> untermauert: Wie in Abbildung 3 dargestellt ist, ergibt die

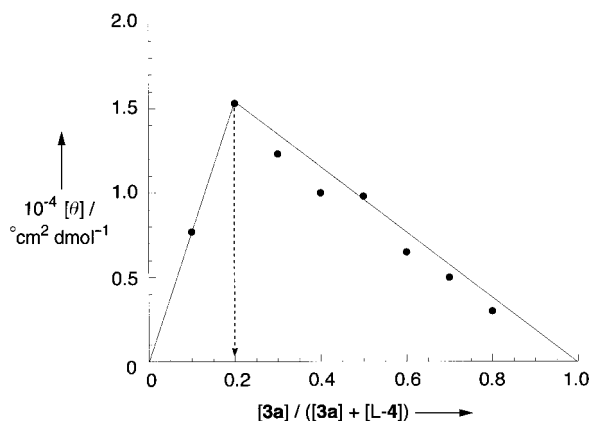


Abb. 3. Job-Diagramm. Die Summe  $[3a] + [L-4]$  wird konstant gehalten (1 mM).

Auftragung von  $[\theta]_{\max}$  bei 310 nm gegen  $[3a]/([3a] + [L-4])$  ein Maximum bei 0.2. Dies stützt die Annahme, daß der Komplex aus 1 Äquiv. **3a** und 4 Äquiv. **L-4** besteht. Diese Befunde zeigen übereinstimmend, daß vier Paare von Pyridylgruppen in **3a** die chiralen Gastverbindungen kooperativ binden und daß die beiden Porphyrineinheiten in einer chiralen Konformation fixiert werden, wobei die CD-aktiven

Komplexe entstehen: Es liegt hier also der seltene Fall eines künstlichen Systems vor, bei dem ein starker positiver allosterischer Effekt mit  $n = 4$  auftritt.

An diesem Punkt drängen sich zwei wichtige Fragen auf. Erstens: Warum kann nur **3a**, nicht aber **3b** die Dicarbonsäuren binden? Zweitens: Weshalb bilden nur **4** und **5** CD-aktive Komplexe mit **3a**? Zur Klärung der ersten Frage wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L-4** in Gegenwart von **3a** (1.00 mM) aufgenommen (25°C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{D}_5$  (30/1)). Die Signale der Protonen der NH-,  $\alpha$ -CH- und  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen wurden aufgrund des anisotropen Effekts der Porphyrinringe von **3a** zu tiefem Feld verschoben (Erhöhung der  $\delta$ -Werte für NH von 5.59 auf 5.70, für  $\alpha$ -CH von 4.56 auf 4.62, für  $\beta$ -CH<sub>2</sub> von 2.95 auf 3.06;  $[L-4] = 10.0$  mM), und die Auftragungen der  $\Delta\delta$ -Werte gegen  $[L-4]$  ergaben sigmoide Kurven. Demgegenüber induziert **3b** bei diesen Protonen von **L-4** keine solche Tieffeldverschiebung. Der Unterschied verdeutlicht den Mechanismus, der dem positiven allosterischen Effekt im hier betrachteten System zugrundeliegt: **3b** hat ein Paar von Pyridylgruppen und könnte durchaus **4** oder **5** über Wasserstoffbrückenbindungen an sich binden, doch die unveränderten chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sprechen dafür, daß höchstens eine sehr schwache Wechselwirkung dieser Bindungsstelle mit den Dicarbonsäuren vorliegt. Anders ausgedrückt: Die Assoziationskonstante  $K_1$  für die Aufnahme des ersten Gastes ist bei **3b** sehr klein. Vermutlich wird die Erhöhung der Gibbs-Energie durch die Pyridin-Carbonsäure-Wechselwirkungen überkompensiert durch den Energieverlust aufgrund der Unterdrückung der Rotation der Porphyrinringe. Dies ist auch bei der Aufnahme des ersten Gastmoleküls durch **3a** der Fall. Ist jedoch die Rotation der Porphyrinringe in **3a** durch das erste Gastmolekül bereits unterbunden, so können nacheinander das zweite, dritte und vierte ohne einen solchen Aufwand an Gibbs-Energie gebunden werden. Mit zunehmender Zahl bereits gebundener Gastmoleküle wird die Rotation der Porphyrinringe also stärker unterdrückt und die Aufnahme weiterer Gastmoleküle gefördert (Abb. 4). Diese Art der Gastbindung ist nur beim 1:4-Komplex möglich.

Einer Röntgenstrukturanalyse des Cer-Doppeldeckers zufolge beträgt der Abstand zwischen den Porphyrin-Ebenen etwa 3.4 Å.<sup>[8c]</sup> Dieser Abstand ähnelt dem zwischen den Carboxygruppen in **4** und **5**, die jeweils durch eine C<sub>2</sub>-Kette voneinander getrennt sind, so daß diese Substrate vier Brücken zwischen den Porphyrinringen (über insgesamt acht Wasserstoffbrückenbindungen) bilden können. In diesen Komplexen sind die beiden Porphyrinringe je nach der Konfiguration der Gastverbindung entweder rechts- oder linksgängig gegeneinander verdreht, doch dürfte der Abstand zwischen den Porphyrin-Ebenen durch die kooperative Anlagerung der Gastmoleküle nicht verändert werden. Die Enantiomere der BOC-Glutaminsäure (mit einer C<sub>3</sub>-Kette) zwischen den Carboxygruppen – erfüllen diese Anforderung nicht, so daß mit ihnen kein CD-aktiver Komplex gebildet wird. Die erstaunliche Tatsache, daß der geringe Einfluß einer zusätzlichen Methylengruppe zu einer Alles-oder-nichts-Unterscheidung führen kann, ist auf dessen Potenzierung durch die allosterische Komplexbildung zurückzuführen. Anders als Glutaminsäure erfüllt L-Weinsäure (mit einer C<sub>2</sub>-Kette zwi-

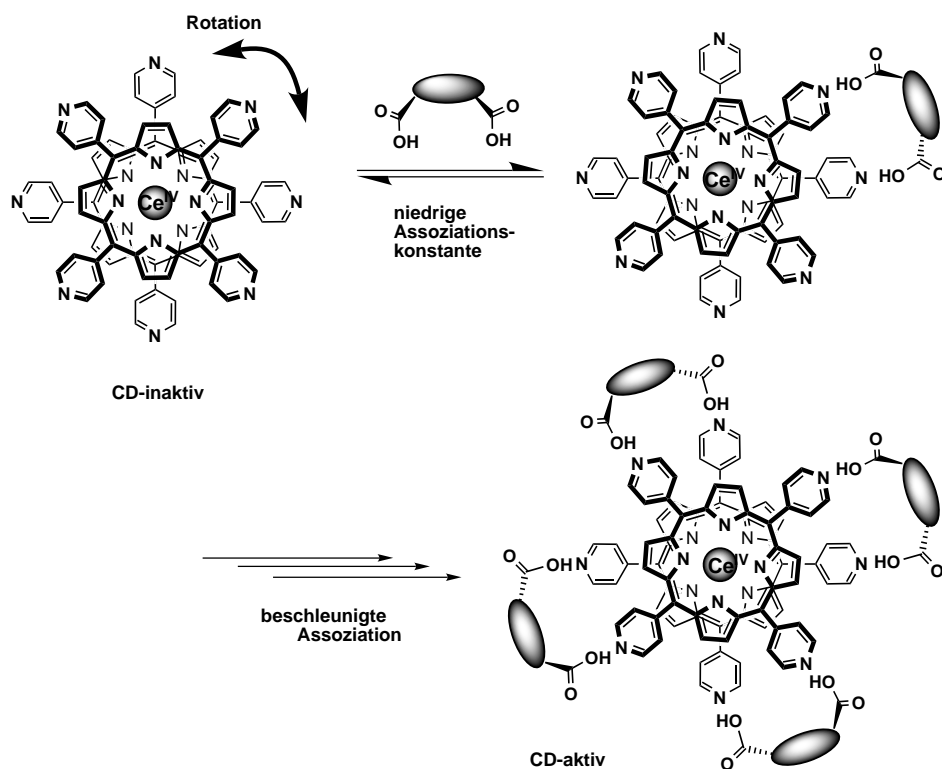


Abb. 4. Schematische Darstellung der kooperativen Bindung von **4** oder **5** an **3a**.

schen den Carboxygruppen) die grundlegende Anforderung an die Struktur der Gastverbindung. Wurden eine Lösung von **3a** in Dichlormethan und eine Lösung von L-Weinsäure in Ethylacetat gemischt, so fiel sofort ein farbiger Niederschlag aus. Dessen Elementaranalyse ergab, daß er aus **3a** und L-Weinsäure im Molverhältnis 1:4 besteht.<sup>[15]</sup> Diese Resultate beantworten unsere zweite, die Wirt/Gast-Selektivität betreffende Frage.

Unsere Untersuchung hat ergeben, daß der Cer-Doppeldecker bei der Komplexbildung einen stark positiven allosterischen Effekt mit einem Hill-Koeffizienten von 4 aufweist. Solche starken allosterischen Effekte sind bei künstlichen Systemen sehr selten.<sup>[6]</sup> Der kooperative Effekt bei der Bindung der Gastmoleküle ist auf die schrittweise Unterdrückung der Porphyrin-Ringrotation ohne begleitende Deformation der Struktur des Cer-Doppeldeckers zurückzuführen.<sup>[10]</sup> Somit sollte das beschriebene System leicht bei der Regulierung von Assoziationsprozessen und katalytischen Aktivitäten einsetzbar sein; z. B. ist **3a** für die effiziente Freisetzung oder Bindung von **4** und **5** in Lösung nutzbar, und die katalytische Aktivität von Porphyrinen kann mit Hilfe von **4** oder **5** gesteuert werden.

### Experimentelles

**3a** wurde nach der Methode von Buchler und Nawra<sup>[8a]</sup> aus 5,10,15,20-Tetrapyrroldiporphyrin synthetisiert. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 27 °C, TMS): δ = 6.35 (br. s, 8 H; ArH), 8.34 (br. s, 16 H; Pyrrol-H<sub>β</sub>), 8.60 (br. s, 8 H; ArH), 9.45 (m, 16 H; ArH); MS (pos. Sekundärionen-MS): m/z: ber. für C<sub>80</sub>H<sub>48</sub>N<sub>16</sub>Ce: 1372 [M<sup>+</sup>], gef.: 1372; Elementaranalyse: ber. für C<sub>80</sub>H<sub>48</sub>N<sub>16</sub>Ce: C 69.96, H 3.51, N 16.32; gef.: C 69.92, H 3.23, N 16.06.

**3b**: Zu einer Lösung von 128 mg (0.2 mmol) 5,10,15-Triphenyl-20-(4-pyridyl)porphyrin in 60 mL destilliertem 1,2,4-Trichlorbenzol wurden 1.5 mL einer 1.6 M Lösung von tBuLi in n-Hexan gegeben. Die Farbe

schlug von Purpur nach Grün um. Unter Stickstoff wurde die Mischung zunächst 30 min bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 270 mg (0.6 mmol) [Ce(acac)<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O versetzt und schließlich 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und an einer Kieselgel-Säule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (95/5) chromatographisch gereinigt. Durch Einengen der dritten Fraktion wurden 15 mg (11 %) **3b** als braunviolett Pulver erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 27 °C, TMS): δ = 6.35 (m, 8 H; ArH), 8.34 (br. s, 16 H; Pyrrol-H<sub>β</sub>), 8.60 (m, 8 H; ArH), 9.45 (m, 22 H; ArH); MS (pos. Sekundärionen-MS): m/z: ber. für C<sub>86</sub>H<sub>54</sub>N<sub>10</sub>Ce: 1368 [M<sup>+</sup>], gef.: 1368; Elementaranalyse: ber. für C<sub>86</sub>H<sub>54</sub>N<sub>10</sub>Ce: C 75.53, H 3.98, N 10.24; gef.: C 74.92, H 3.70, N 10.06; UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 398 (5.22), 543 (4.20), 650 (3.57), 722 nm (3.48).

CD-Spektroskopie: Zu einer 10<sup>-4</sup> M Lösung von **3a** oder **3b** in Dichlormethan wurde eine Stammlösung der Dicarbonsäure in Ethylacetat gegeben. Das Mengenverhältnis der Lösungsmittel in der Meßprobe wurde auf 30:1 eingestellt. Bei 25 °C wurden für 15 verschiedene Konzentrationen der Gastverbindung die CD-Spektren im Bereich von 250 nm bis 500 nm aufgenommen.

Verwendete Meßgeräte: Shimadzu UV-160A (Absorptionsspektren), JASCO J-720WI (CD-Spektren), JEOL 400 MHz FT-NMR (GSX-400) (<sup>1</sup>H-NMR-Spektren).

Eingegangen am 14. November 1997,  
veränderte Fassung am 20. April 1998 [Z11159]

**Stichwörter:** Allosterie • Aminosäuren • Chiralität • Molekulare Erkennung • Porphyrinoide

- [1] a) M. F. Perutz, *Annu. Rev. Biochem.* **1979**, *48*, 327; b) J. Monod, J.-P. Changeux, F. Jacob, *J. Mol. Biol.* **1963**, *6*, 306; c) M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan, R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 309.
- [2] R. Gramdori, T. A. Lavoie, M. Pflumm, G. Tian, H. Niersbach, W. K. Maas, R. Fairman, J. Carey, *J. Mol. Biol.* **1995**, *254*, 150.
- [3] J. R. Burke, M. R. Witmer, J. Tredup, R. Micanovic, K. R. Gregor, J. Lahiri, K. M. Trampusch, J. J. Villafranca, *Biochemistry* **1995**, *34*, 15165.

- [4] a) A. M. Filenko, V. M. Danilova, A. Sobieszek, *Biophys. J.* **1997**, 73, 1593; b) S. Modi, D. E. Gilham, M. J. Sutcliffe, L.-Y. Lian, W. V. Primrose, C. R. Wolf, G. C. K. Roberts, *Biochemistry* **1997**, 36, 4461; c) F. J. Bruzzese, P. R. Connelly, *Biochemistry* **1997**, 36, 10428; d) J. A. Schetz, D. R. Sibley, *J. Neurochem.* **1997**, 68, 1990.
- [5] a) T. G. Traylor, M. J. Mitchell, J. P. Ciconene, S. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4986; b) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 258; c) J. Rebek, Jr., T. Costello, L. Marshall, R. Wattle, R. C. Gadwood, K. Onan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7481; d) I. Tabushi, S. Kugimiya, M. G. Kinnaird, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4129; e) I. Tabushi, S. Kugimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6926; f) P. D. Beer, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 52; g) R. C. Petter, J. S. Salek, C. T. Sikorski, G. Kumaravel, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3860; h) H.-J. Schneider, D. Ruf, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1159; i) R. P. Sijbesma, R. J. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6695; j) Y. Kobuke, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 789.
- [6] K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kato, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10307.
- [7] M. Takeuchi, T. Imada, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10658.
- [8] Zur Synthese von Metallbis(porphyrin)-Doppeldeckern siehe: a) J. W. Buchler, M. Nawra, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2830; b) J. W. Buchler, V. Eiermann, H. Hanssum, G. Heinz, H. Rüterjans, M. Schwarzkopf, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 589; c) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, J. Löffler, B. Scharbert, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2219; d) J. W. Buchler, G. Heinz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1073; e) J. W. Buchler, G. Heinz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 201, zit. Lit.; f) J. Jiang, K. Machida, E. Yamamoto, G. Adachi, *Chem. Lett.* **1991**, 2035; g) J. Jiang, K. Machida, G. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 1990; h) J. Jiang, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloys Compd.* **1993**, 32, 950, zit. Lit.
- [9] K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 856.
- [10] Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der Porphyrin-Ringrotation in Cer-bis(porphyrin)-Doppeldeckern auf der NMR-Zeitskala langsam ist.<sup>[9]</sup> Allerdings ist das allosterische Verhalten des hier betrachteten, sich im scheinbar statischen Gleichgewicht befindenden Systems beobachtbar, solange die Porphyrinringe tatsächlich noch rotieren.
- [11] S. Takagi, T. Yamamura, M. Nakajima, K. Ishiguro, Y. Kawanishi, S. Nihojima, H. Tsuchiya, T. Saito, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3879.
- [12] Die hier getesteten  $\alpha$ -Aminosäurederivate waren **4**, BOC-L-Glutaminsäure, BOC-L-Serin, BOC-L-Histidin und Di-BOC-L-Cystin.
- [13] a) J. Baldwin, C. Chothia, *J. Mol. Biol.* **1979**, 129, 175; b) K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley, New York, **1987**.
- [14] A. Job, *Ann. Chim. (Paris)* **1928**, 9, 113.
- [15] Elementaranalyse des Niederschlags: ber. für **3a** · (L-Weinsäure)<sub>4.0</sub>: C 58.42, H 3.68, N 11.35; für **3a** · (L-Weinsäure)<sub>3.8</sub>: C 58.83, H 3.67, N 11.53; für **3a** · (L-Weinsäure)<sub>3.0</sub>: C 60.59, H 3.65, N 12.29; gef.: C 58.76, H 3.68, N 11.49. Die kleine Abweichung von der 1:4-Zusammensetzung ist auf die sofortige Bildung des Niederschlags nach dem Mischen zurückzuführen.

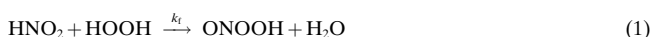
## Schnelle Oxidation von organischen Sulfiden mit Wasserstoffperoxid über in situ erzeugte Peroxysalpetrige Säure\*\*

Stéphane Vayssié und Horst Elias\*

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Oxidation organischer Sulfide RSR' mit Wasserstoffperoxid zu Sulfoxiden und nachfolgend zu Sulfonen ist ein etabliertes Verfahren.<sup>[1]</sup> Die Geschwindigkeit solcher Oxidationen kann durch die Verwendung von organischen Peroxiden oder Peroxysäuren anstelle von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie katalytisch durch Zusatz von Metallzentren, die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koordinierten und damit aktivieren, beschleunigt werden.<sup>[1]</sup> Die Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Salpetriger Säure bei niedrigem pH-Wert führt zu Peroxysalpetriger Säure ONOOH,<sup>[2]</sup> einem Isomer der Salpetersäure. ONOOH ist ein wesentlich stärkeres Oxidans als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[3]</sup> Diese Peroxysäure kann zur Oxidation organischer Substrate jedoch nur bedingt verwendet werden, da sie nicht stabil ist und bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 1 s zu Salpetersäure isomerisiert. Da ONOOH auch bei der Reaktion von Superoxid mit NO entsteht, ist die Rolle von ONOOH in biologischen Systemen derzeit von großem Interesse.<sup>[4]</sup>

Das Peroxynitrit-Ion ONOO<sup>-</sup> ist wesentlich stabiler als die Säure ONOOH. Dementsprechend sind die meisten Untersuchungen mit dem Oxidans Peroxysalpetrige Säure so durchgeführt worden, daß ONOOH in rascher Reaktion aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HNO<sub>2</sub> im Sauren erzeugt<sup>[2]</sup> und der Zerfall durch anschließenden Zusatz von Basen unterbunden wurde. Die so hergestellte gekühlte und stabile alkalische Lösung von Peroxynitrit wurde als Ausgangsmaterial verwendet.<sup>[5]</sup> Wir gehen hier grundsätzlich anders vor. Das kurzlebige Oxidans ONOOH wird in situ als sehr reaktives Intermediat nach der in Gleichung (1) gezeigten, schnellen Reaktion erzeugt. Dann



wird es für die schnelle bimolekulare Oxidation geeigneter organischer Substrate A verwendet [Gl. (3)]. Diese Oxidation konkurriert mit dem Zerfall von ONOOH [Gl. (2)]. Demzufolge ist dieses Konzept nur dann anwendbar, wenn die Geschwindigkeit der Reaktion (3) größer ist als die von (2), d. h.  $k_A[\text{A}] \gg k_d$ . Dabei ist zu beachten, daß die Reaktionen (1) und (3) einen Katalysezyklus bilden, in dem der Katalysator HNO<sub>2</sub> das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in das stärkere Oxidans ONOOH überführt. Die Zahl der durchlaufenen Zyklen wird durch die

[\*] Prof. Dr. H. Elias, Dipl.-Ing. S. Vayssié  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Petersenstraße 18, D-64287 Darmstadt  
Fax: (+49) 6151-16 6040  
E-mail: Elias@hrz1.hrztu-darmstadt.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Otto-Röhm-Stiftung gefördert.