

Protonenresonanzuntersuchungen zur Bestimmung des innermolekularen Behinde- rungspotentials in cyclischen Peroxyden

Von H. FRIEBOLIN und W. MAIER

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. 16 a, 640 [1961]; eingegangen am 20. Mai 1961)

Wie die cyclischen Disulfide¹, so liegen auch die sechsgliedrigen cyclischen Peroxyde in zwei zueinander spiegelbildlichen Sesselformen vor. Zum Übergang von der einen Gleichgewichtsform in die andere muß eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Die Höhe der innermolekularen Behinderungspotentialschranke scheint bei dem offenkettigen Peroxyd H_2O_2 bei etwa (3 ± 1) kcal/Mol zu liegen². Es schien daher nicht aussichtslos, diese Größe bei den cyclischen Peroxyden, wo natürlich ein merklich höherer Betrag zu erwarten ist, mittels der Protonenresonanzmethode³ bestimmen zu können. Wir haben zu diesem Zweck das 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-dioxa-cyclohexan⁴, gelöst in CH_2Cl_2 (ca. 5 Mol-%), untersucht, da die intensiven CH_3 -Signale der Methylsubstituenten für derartige Untersuchungen besonders gut geeignet sind. Bei Zimmer-

temperatur zeigt das Protonenresonanzspektrum bei $\tau = 8,4$ eine breite Linie, die den durch Spin-Spin-Wechselwirkung gekoppelten Methylenprotonen zuzuschreiben ist, und bei $\tau = 8,8$ eine einzelne verbreiterte Linie, die von den Methylprotonen herrührt. Die integralen Intensitäten der beiden Gruppen stehen annähernd im Verhältnis 4 : 12. Kühlte man die Probe unter $-6^\circ C$, dann spaltete das CH_3 -Signal in zwei Linien auf, deren Frequenzabstand von $-20^\circ C$ an konstant $\Delta\nu = 11$ Hz bleibt. Diese beiden Linien sind zweifellos die Signale der axialen und äquatorialen Methylgruppen; sie verschmelzen bei Zimmertemperatur infolge des raschen Umklappens aus einer Sesselform in die andere zu einer einzigen Linie. Aus der Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung ergibt sich das Behinderungspotential nach dem Verfahren von Gutowsky³ zu $\Delta H = 11,7$ kcal/Mol.

Der entsprechende Fünferring (3,3,5,5-Tetramethyl-1,2-dioxa-cyclopentan)⁴ wurde bis herab zu $-40^\circ C$ (Grenze der Löslichkeit in CH_2Cl_2) ebenfalls untersucht. Die Methyldsignale zeigen keinerlei Aufspaltung, d. h. die Umklapphäufigkeit ist hier auch bei der tiefsten Temperatur noch größer als ca. 100 pro sec. Das Behinderungspotential ist also vermutlich wesentlich niedriger als bei den Sechsringen, wie dies der nahezu ebenen Form des Fünferrings entspricht.

Die Untersuchungen wurden mit dem Varian-Spektrometer V 4311 bei 60 MHz durchgeführt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. MECKE und Herrn Dr. G. ENGLERT für ihre freundliche Unterstützung und Herrn Prof. Dr. R. CRIEGEE, Karlsruhe, für die Überlassung der beiden Substanzen.

ZUSAMMENFASSUNG AUS BAND 15 b

Relaxations-spektrometrische Untersuchungen schneller Reaktionen von ATP in wässriger Lösung *

Von H. DIEBLER, M. EIGEN und G. G. HAMMES

Relaxations-Untersuchungen mit Hilfe der kürzlich entwickelten Temperatursprung-Methode erbrachten Aufschluß über die Kinetik der sehr schnell verlaufenden Reaktionen von Adenosin-5'-triphosphat (ATP) mit Protonen-Donatoren bzw. -Akzeptoren und zweiwertigen Metallionen in wässriger Lösung. Die Geschwindigkeits-

* Vgl. diese Z. 15 b, 554 [1960].

konstanten für die Protonenübertragung entsprechen den Maximalwerten, wie sie nach der Theorie der difusionsbestimmten Reaktionen zu erwarten sind. Metallkomplex-Bildung und -Zerfall verlaufen beim Ca um etwa zwei Größenordnungen schneller als beim Magnesium. Die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Komplexe unterscheiden sich dagegen nur geringfügig. Die Protonenübertragung von ATP auf einen Akzeptor wird durch Calcium-Ionen spezifisch katalysiert. Die vorliegenden Ergebnisse erlauben die Aufstellung eines Modell-Reaktionsmechanismus, der die spezifische Metallionen-Aktivierung bei der enzymatischen Spaltung des ATP, insbesondere den Mg-Ca Antagonismus, zu beschreiben gestattet.

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlags gestattet

Verantwortlich für den Inhalt: A. KLEMM
Gesamtherstellung: Konrad Triltsch, Würzburg

