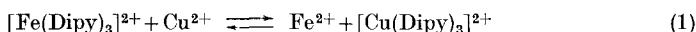


## Über Dipyridyl-Metallkomplexe III. Austausch und Racemisierung.

Metallionen und biologische Wirkung, 33. Mitteilung<sup>1)</sup>

von Hans Brintzinger, S. Fallab und H. Erlenmeyer.

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> beschrieben wir Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Austauschreaktion zwischen dem Eisen-Dipyridyl-Komplex und  $\text{Cu}^{2+}$  (1).

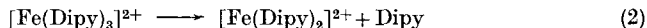


Es zeigte sich, dass trotz der hohen Stabilität der homöopolaren Fe-N-Bindung in diesem  $d^2sp^3$ -Komplex ein Austausch erfolgt, und dass die Einstellung des Gleichgewichts innerhalb einer Stunde erreicht ist.

Ein Metall-Dipyridyl-Komplex von der Formel  $[\text{Me}(\text{AA})_3]^{2+}$  lässt sich in optisch aktive Isomere aufspalten<sup>3)</sup>. Die Racemisierungsgeschwindigkeiten für die Fälle der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Phenanthrolin- und Dipyridyl-Komplexe sind bereits bestimmt worden<sup>4)</sup>.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie weit die Racemisierungsgeschwindigkeit des  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ -Komplexes durch die Gegenwart von austauschbereiten Schwermetallionen beeinflussbar ist. Den Resultaten verschiedener derartiger Versuche, in denen die Racemisierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  in 10fachem Überschuss gemessen wurde, ist zu entnehmen, dass keine ausserhalb der Fehlergrenze liegende Beschleunigung der Racemisierung eintritt. Wir ermittelten für die Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung den Wert  $k = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ Min.}^{-1}$  (pH 4,4; 24°).

Es wurden alsdann Austauschversuche unter den Bedingungen der Racemisierungsversuche entsprechend Gleichung (1) durchgeführt, bei denen  $\text{Cu}^{2+}$  in grossem Überschuss vorhanden war. Der Abbau des tiefrot gefärbten  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$  wird damit zu einer Reaktion erster Ordnung (2).



<sup>1)</sup> 32. Mitt.: S. Fallab & H. Erlenmeyer, Exp. 11, im Druck (1955).

<sup>2)</sup> P. Langer, S. Fallab & H. Erlenmeyer, Helv. 37, 1050 (1954).

<sup>3)</sup> A. Werner, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 433 (1912); G. T. Morgan & F. M. Burstall, J. chem. Soc. 1931, 2213; F. M. Burstall, F. P. Dwyer & E. C. Gyarfas, J. chem. Soc. 1950, 953; F. P. Dwyer & E. C. Gyarfas, J. Proc. Roy. Soc. 85, 135 (1952).

<sup>4)</sup> N. R. Davies & F. P. Dwyer, Trans. Farad. Soc. 49, 180 (1953); F. Basolo, J. C. Hayes & H. M. Neumann, J. Amer. chem. Soc. 75, 5102 (1953); 76, 3806 (1954).

Für die mit Hilfe dieser Austausch-Reaktion bestimmte Konstante der Dissoziationsgeschwindigkeit ergab sich, in guter Übereinstimmung mit den von *P. Krumholz*<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Resultaten, der Wert  $k' = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$ .

Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate von *F. Basolo et al.*<sup>2)</sup>, die aus ihren Messungen gleichfalls ableiten konnten, dass die Racemisierung des optisch aktiven  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ -Komplexes rascher verläuft als die Dissoziation.

Der Racemisierungsmechanismus kann demnach nur zum Teil mit der normalen Dissoziation gekoppelt sein. Man muss annehmen, dass der Übergang in die Spiegelbild-isomere Konfiguration auch durch direkte intramolekulare Umlagerung erfolgen kann.

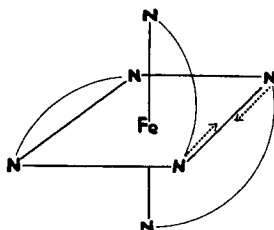


Fig. 1.

Es zeigt sich damit, dass solche Durchdringungskomplexe ausser der Komplex-Zerfallsreaktion auch noch eine intramolekulare Reaktivität aufweisen. Die „anomale“ Racemisierung stellt ein einfaches Beispiel einer Reaktion dar, die sich vollkommen innerhalb eines einzelnen Koordinationsverbandes abspielt. Diese intramolekulare Reaktivität ist deshalb von besonderem Interesse für das Verständnis von solchen Enzymreaktionen, bei denen man annehmen muss, dass die Reaktionen der Substratmolekel während ihres Verweilens in der Koordinationssphäre von Fermentmetallionen erfolgen.

Die Aufspaltung des  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ -Komplexes in optische Antipoden erfolgte nach den Angaben von *F. P. Dwyer & E. C. Gyjarjas*<sup>3)</sup>. Die Temperatur wurde stets konstant auf  $24^\circ \pm 1^\circ$  gehalten. Das pH betrug immer  $4,4 \pm 0,1$ . Racemisierung und Austausch wurden an ca.  $10^{-4}$ -m. Lösungen verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten ermittelten wir graphisch entsprechend Gleichung (3).

$$k = -2,303 (\log R_{t+\Delta t} - \log R_t) / \Delta t \quad (3)$$

In Fig. 2 ist der zeitliche Verlauf der Dissoziation (2) und der Racemisierung des optisch aktiven  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ -Komplexes in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  in 10fachem Überschuss angegeben.

<sup>1)</sup> *P. Krumholz*, An. acad. brasil. Ci. **22**, 263 (1950); Chem. Zbl. **1951** II, 2207, fand bei  $25^\circ$   $k' = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$ .

<sup>2)</sup> *F. Basolo, J. C. Hayes & H. M. Neumann*, l. c.

<sup>3)</sup> L. c.

Bei der Bestimmung der  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ -Konzentrationen bedienen wir uns eines *Coleman*-Spektrophotometers, Modell 14. Im untersuchten Konzentrationsbereich war die optische Dichte bei 5200 Å der Konzentration proportional. Zu den Messungen der optischen Drehung verwendeten wir ein *Lippich*'sches Halbschatten-Polarimeter. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen bei 10 Ablesungen nicht mehr als ca. 0,5'.

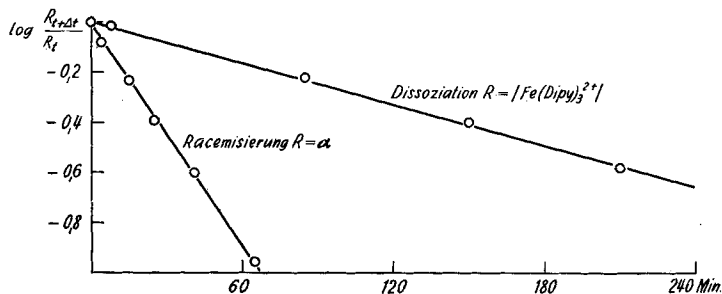


Fig. 2.

## SUMMARY.

In exchange reaction studies of the  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$  complex it was found that the rate of racemization is greater than the rate of dissociation. This fact suggests racemization through intramolecular rearrangement. Such a reaction can be regarded as a model for an enzyme-substrate-reaction taking place in the coordination-sphere of a metallion.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.