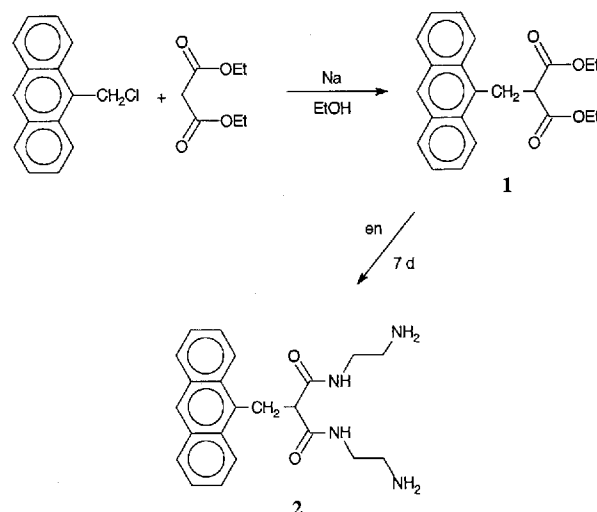


Ein Fluoreszenzsensor für Übergangsmetall-Ionen auf Anthracenbasis**

Luigi Fabbrizzi*, Maurizio Licchelli, Piersandro Pallavicini, Angelo Perotti und Donatella Sacchi

Die Fluoreszenzlöschung und -verstärkung kann effizient zur Bestimmung von Ionen in Lösung eingesetzt werden. Fluoreszenzsensoren wurden und werden für unterschiedliche Anionen und Kationen entwickelt^[1]. Ein Fluoreszenzsensor ist im wesentlichen eine Verbindung aus zwei Komponenten, in der eine lichtemittierende Gruppe kovalent an einen für ein Ion spezifischen Rezeptor gebunden ist. Für eine hohe Leistungsfähigkeit des Sensors muß durch die Wechselwirkung zwischen Ion und Rezeptor die Fluoreszenz der lichtemittierenden Gruppe modifiziert werden. Oft werden Änderungen der Fluoreszenzintensität um zwei Größenordnungen und mehr gemessen, d. h. die Fluoreszenz kann gleichsam an- und ausgeschaltet werden^[2]. Wegen ihrer starken Lumineszenz und ihrer großen chemischen Stabilität, wurde die Anthracengruppe bei der Entwicklung von Fluoreszenzsensoren häufig verwendet. Klassischerweise wird eine tertiäre Aminogruppe an das Arengerüst gebunden, so daß durch den thermodynamisch günstigeren Amin-Anthracen-Elektronenübergang die Fluoreszenz gelöscht wird^[3]. Die Bindung von H^+ ^[4] oder von einem Metall-Ion (z. B. Na^+ ^[5] oder Zn^{2+} ^[6]), erhöht das Oxidationspotential des Amins beträchtlich und verhindert dadurch den photoinduzierten Elektronenübergang, so daß die Fluoreszenz wieder auftritt. Durch den Einbau der tertiären Aminogruppe in ein Gerüst vom Kronenether-Typ wurde die Entwicklung von Fluoreszenzsensoren für Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen^[5] möglich.

Kann dieses Konzept auf die Erkennung von Übergangsmetall-Kationen übertragen werden? Um diese Frage zu beantworten, synthetisierten wir das Anthracen **2**, in dem eine chelatisierende Dioxotetraazaereinheit in Position 9 angeknüpft wurde (Schema 1).



Schema 1. Synthese des Fluoreszenzsensors **2**. en = Ethylendiamin.

[*] Prof. Dr. L. Fabbrizzi, Dr. M. Licchelli, Dr. P. Pallavicini, Prof. Dr. A. Perotti, Dr. D. Sacchi
Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia
Via Taramelli 12, I-27100 Pavia (Italy)
Telefax: Int. + 382/528544

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST), vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) und von der Fondazione Lombardia Ambiente (Stipendium für D. S.) gefördert.

- [1] A. M. Trozzolo, E. Wasserman in *Carbenes*, Vol. II (Hrsg.: R. A. Moss, M. Jones), Wiley, New York, 1975, S. 185.
- [2] a) S. Wierlacher, W. Wander, M. T. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8943; b) E. J. Dix, M. S. Herman, J. L. Goodman, *ibid.* **1993**, *115*, 10424; c) persönliche Mitteilung von Prof. R. Sheridan, University of Nevada, Reno.
- [3] J. W. Storer, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10426.
- [4] a) Di-*tert*-butylcarben: J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz, V. P. Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2326; b) Diadamantylcarben: D. R. Myers, V. P. Senthilnathan, M. S. Platz, M. Jones, Jr., *ibid.* **1986**, *108*, 4232.
- [5] J. R. Ammann, R. Subramanian, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7592.
- [6] P. B. Shevlin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 519, zit. Lit.
- [7] a) R. A. Moss, M. J. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3749; b) S. Morgan, J. E. Jackson, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2782.
- [8] In Lit. [7b] wurde festgehalten, daß der Gleichgewichtsanteil von **3Ad**: niedriger als 10^{-3} sein muß; unter der Annahme, daß $T \cdot \Delta S_{ad} = 0.62 \text{ kcal mol}^{-1}$ der einzige unterschiedliche Entropiebeitrag ist, ergibt dies eine untere Grenze von $4.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die S/T-Enthalpiedifferenz in **Ad**.
- [9] U. H. Brinker, R. Buchkremer, M. Kolodziejczyk, R. Kupfer, M. Rosenberg, M. D. Poliks, M. Orlando, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1344.
- [10] W. H. Green, N. C. Handy, P. J. Knowles, S. Carter, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 118, zit. Lit.
- [11] Wir haben (unter Verwendung der mit *ab-initio*-Methoden optimierten Geometrien) INDO/S-Rechnungen an **3** und **4** durchgeführt. Diese zeigen, daß keine der beiden Verbindungen im sichtbaren Bereich absorbieren sollte und daher beide nicht als Ursache für die Bande bei 620 nm in Frage kommen.
- [12] Complete-Active-Space-Multireferenz-SCF-Rechnungen unter Einschluß des sp-Hybridorbitals und des p-Orbitals am Carbenzentrum in den aktiven Raum. Die korrekte Beschreibung der geschlossenschaligen Singulettzustände von Carbenen erfordert eine [2,2]-Multireferenzwellenfunktion. Für den 3B_1 -Zustand von **Ad**: entspricht dies einer Eindeterminanten-ROHF-Rechnung. Im Falle von **4** („Adamanten“), das infolge seiner verdrehten Doppelbindung biradikaloiden Charakter aufweist [13], wurde das π und das π^* -MO in den aktiven Raum einbezogen, während **3** auf dem Eindeterminanten-ROHF-Niveau behandelt wurde. Für alle Spezies und Zustände wurden uneingeschränkte Geometrieoptimierungen durchgeführt. Diese resultierten für den 3B_1 -Zustand von **Ad**: in einer Struktur mit C_{2v} -Symmetrie, wohingegen der geschlossenschalige 1A_1 -Zustand zu einer leicht nach C_s verzogenen Geometrie konvergierte, die aber nur $0.03 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem C_{2v} -Minimum liegt. Wie erwartet hat **3** C_s -Symmetrie und **4** ist unsymmetrisch.
- [13] J. Michl, G. J. Radziszewski, J. W. Downing, K. B. Wiberg, F. H. Walker, R. D. Miller, P. Kovacic, M. Jawdoski, V. Bonačić-Koutecký, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 315.
- [14] a) M. M. Gallo, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1515; b) eine ausgezeichnete Diskussion der Faktoren, die die S/T-Aufspaltung in Methylcarben beeinflussen findet sich bei S. Khodabandeh, E. Carter, *ibid.* **1993**, *97*, 4360.
- [15] Wir haben die S/T-Aufspaltung in Methyl- und Dimethylcarben mit den gleichen Methoden berechnet wie die in **Ad**: Die Rechnungen wurden sowohl an den Gleichgewichtsgeometrien der beiden Carbene durchgeführt (an denen der Winkel α am Carbenzentrum zu 105° bzw. 110° für die Singulettzustände und 129° für die Triplettzustände der beiden Verbindungen erhalten wurde) als auch unter Festhaltung von α bei den Werten, die dieser Winkel in geometrieoptimierten **1Ad**: (109.5°) und **3Ad**: (116.5°) annimmt. Die an den Gleichgewichtsgeometrien berechnete S/T-Aufspaltung für Methylcarben ist $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, d. h. etwa 6 kcal mol^{-1} zu hoch [14], und sinkt für die **Ad**:-Winkel auf $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Für Dimethylcarben betragen die entsprechenden Werte 6.1 und $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Subtrahiert man vom letzten Wert die $\approx 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ Fehler von Methylcarben, so erhält man für Dimethylcarben (bei den **Ad**:-Valenzwinkeln) eine Präferenz von $2\text{--}3 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugunsten des Triplettzustands. Vermutlich liegen bei **Ad**: ähnliche Verhältnisse vor, wodurch die Diskrepanz mit dem Experiment verschwindet.
- [16] CI mit allen einfach angeregten Konfigurationen, wie sie in GAUSSIAN92 [17] implementiert ist: J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135.
- [17] SGI-G92 Rev. E.2 und IBM-RS6000-G92 Rev. C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robbs, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [18] a) A. C. G. Adding, J. Strating, H. Wynberg, J. L. M. A. Schlattmann, *Chem. Commun.* **1966**, 657; b) S. D. Isuev, A. G. Yurchenko, F. N. Stepanov, G. C. Kolyada, S. Novikov, *J. Org. Chem. (Engl. Transl.)* **1973**, *9*, 724; c) H. Bayley, J. R. Knowles, *Biochemistry*, **1978**, *17*, 2420; *ibid.* **1980**, *19*, 3883.
- [19] T. Bally in *Radical Ionic Systems* (Hrsg.: A. Lund, M. Shiotani), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 3.
- [20] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52.

Die Verbindung **2** ($= \text{H}_2\text{L}$) weist in Acetonitril/Wasser (4/1) das typische Emissionsspektrum von Anthracen auf, wobei sich die Intensität im Bereich von $\text{pH} = 2\text{--}12$ nicht ändert. Die $\text{p}K_{\text{a}1}$ - und $\text{p}K_{\text{a}2}$ -Werte betragen 8.3 bzw. 9.6. H_4L^{2+} , bei dem die beiden endständigen Aminogruppen protoniert sind, ist die Hauptkomponente bei $\text{pH} < 8$, H_3L^+ die bei $8 < \text{pH} < 10$ und H_2L die bei $\text{pH} > 10$. Durch den Protonierungszustand der Dioxotetraaza-einheit wird die Fluoreszenz der Anthraceneinheit nicht beeinflusst. Wird ein Äquivalent Cu^{II} zu einer sauren Lösung von **2** gegeben, nimmt bei der anschließenden Titration mit NaOH die Fluoreszenzintensität I_{F} stetig ab. Nach der Neutralisation und der Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten OH^- ist die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Die Auftragung der I_{F} - gegen die pH-Werte (Abb. 1) zeigt eine sigmoide Kurve, die typisch für einen Schaltvorgang ist. Einblick in den Lö-

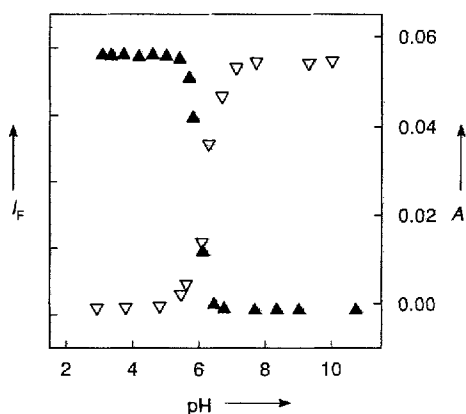
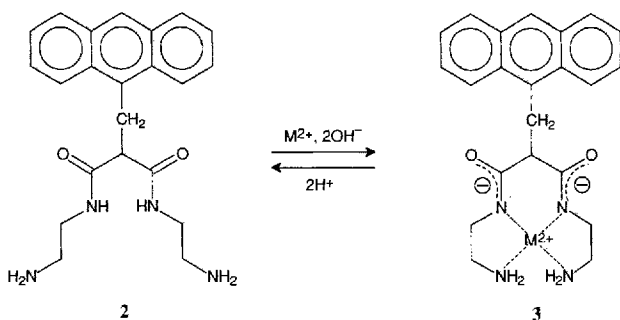


Abb. 1. pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität (I_{F} , ▲) und der Absorption bei 520 nm (A , ▼) für eine Lösung von äquimolaren Mengen an **2** und Cu^{II} in MeCN/ H_2O (4/1).

schungsmechanismus liefert eine photometrisch verfolgte Titration: Bei Zugabe der Base wird die Lösung rosaviolett, und bei 520 nm tritt eine Absorptionsbande auf. Die Absorption A erreicht nach der Neutralisation und der Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten Base einen Grenzwert. Die Auftragung der A - gegen die pH-Werte (Abb. 1) zeigt eine sigmoide Kurve, die zu der I_{F} /pH-Kurve symmetrisch und wie diese bei $\text{pH} \approx 6$ zentriert ist. Die rosaviolette Farbe stammt von einem d-d-Elektronenübergang des quadratischen Komplexes **3** ($\text{M} = \text{Cu}$).



Das Metallatom wird durch den nach Deprotonierung der beiden Amidgruppen vierzähligen Liganden L^{2-} chelatisiert. Wie aus der Koordinationschemie und der Bioanorganischen Chemie bekannt ist, wird die Deprotonierung von Amid-^[7] und Peptidgruppen durch Kupfer(II)-Ionen katalysiert^[8]. Die Lö-

schung der Anthracen-Fluoreszenz wird auf die Koordination des Cu^{II} -Ions durch die Dioxotetraaza-einheit in **2** zurückgeführt. Der angeregte Zustand des Fluorophors wird strahlungslos entweder durch eine Energieübertragung^[9], die über einen Elektronenaustausch mit einem leeren d-Orbital des Metallatoms verläuft^[10], oder durch einen $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Anthracen}$ -Elektronenübergang – die Oxidation von Cu^{II} zu Cu^{III} bei Koordination durch deprotonierte Amidgruppen ist relativ leicht^[11] – desaktiviert.

Auch nach Zusatz von einem Äquivalent Ni^{II} zu einer Lösung von **2** in wässrigem Acetonitril nimmt I_{F} mit zunehmendem pH ab (Abb. 2). Die Auftragung der Absorption bei 450 nm (d-d-Übergang) gegen den pH liefert eine bei $\text{pH} \approx 8$ zentrierte, symmetrische sigmoide Kurve. Die Absorptionsbande stammt vom gelben, quadratischen Low-spin-Komplex **3** ($\text{M} = \text{Ni}$).

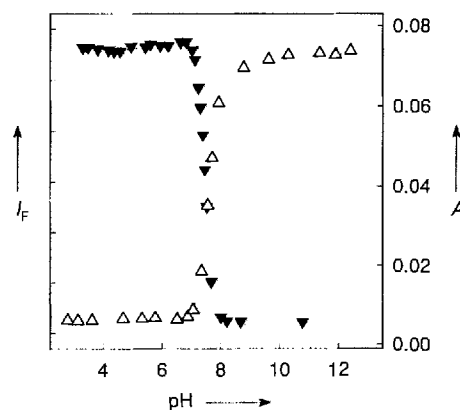


Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität (I_{F} , ▼) und der Absorption bei 450 nm (A , ▲) für eine Lösung von äquimolaren Mengen an **2** und Ni^{II} in MeCN/ H_2O (4/1).

Wird eine saure Lösung von **2**, der äquimolare Mengen an den 3d-Ionen Mn^{II} , Co^{II} und Zn^{II} zugesetzt wurden (Lösung A) mit Base titriert, ist I_{F} über den Bereich von $\text{pH} = 2\text{--}12$ konstant. Wird zu Lösung A ein Äquivalent Ni^{II} zugegeben (Lösung B), tritt bei der Titration mit NaOH bei $\text{pH} \approx 8$ eine Fluoreszenzlöschung auf (sigmoide Kurve wie in Abb. 2). Wird darüber hinaus ein Äquivalent Cu^{II} zur Lösung B gegeben, wird – wie wegen des in Abbildung 1 gezeigten Ergebnisses erwartet – bei der Säure/Base-Titration die Fluoreszenz bei $\text{pH} \approx 6$ gelöscht.

Daß Mn^{II} - und Co^{II} -Ionen nicht die Fluoreszenz löschen können, liegt daran, daß beide Ionen nicht durch die Dioxotetraaza-einheit in **2** koordiniert werden. Die Deprotonierung der Amidgruppe ist ausgesprochen endotherm und kann nur durch die Bildung einer starken Bindung zwischen dem Metallatom und den deprotonierten Amidgruppen energetisch kompensiert werden^[12]. Dies ist der Fall bei Cu^{II} - und Ni^{II} -Ionen, die stark von Ligandenfeldstabilisierungen profitieren, jedoch nicht bei den früher in der ersten Übergangsmetallreihe stehenden zweiwertigen Ionen, wie Mn^{II} und Co^{II} . Daß Mn^{II} - und Co^{II} -Ionen durch die Dioxotetraaza-einheit in **2** koordiniert werden, wurde durch photometrische Titrationsexperimente bestätigt: Selbst in stark basischen Lösungen wurden keine d-d-Banden festgestellt. Die Verschiebung der sigmoide I_{F} /pH-Kurve zu niedrigeren pH-Werten beim Übergang von Ni^{II} zu Cu^{II} spiegelt die stärkeren Metall-Ligand-Wechselwirkungen und die größere Stabilität des Cu^{II} -Komplexes in Lösung im Vergleich zum Ni^{II} -Komplex wider. Das Zn^{II} -Ion (d^{10}) profitiert nicht von einer Ligandenfeldstabilisierung und kann daher weder die Deprotonierung

der Amidgruppen fördern noch durch die Dioxotetraazaeinheit in **2** chelatisiert werden. Zn^{II} ist redoxinaktiv und hat kein leeres Orbital niedriger Energie, das für die Energieübertragung und die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands des Anthracens notwendig ist.

Die Verbindung **2** ist also ein leistungsfähiger Fluoreszenzsensor, der Cu^{II} - und Ni^{II} -Ionen von anderen zweiwertigen 3d-Metall-Kationen unterscheiden kann. Wie können nun Cu^{II} und Ni^{II} unterschieden werden? Aus den Abbildungen 1 und 2 geht hervor, daß Cu^{II} anders als Ni^{II} bei $\text{pH} \approx 7$ die Fluoreszenzlösung fördert. Daher wurde eine Lösung von **2** mit 2,6-Lutidin auf $\text{pH} = 7.1$ eingestellt. Wird nun Ni^{II} zugesetzt, nimmt auch nach Zugabe von einem Äquivalent oder mehr die Intensität I_F nicht nennenswert ab (Abb. 3). Fügt man nun zu dieser Lösung Cu^{II} , nimmt I_F linear ab und erreicht nach Zugabe von einem Äquivalent Cu^{II} den Wert $I_F \approx 0$ (Abb. 3).

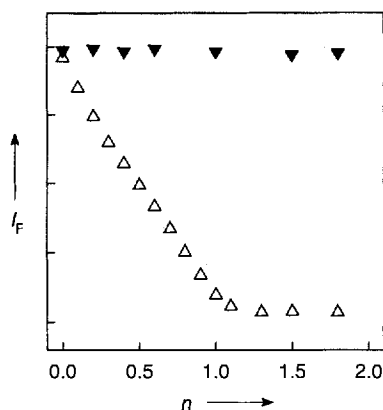


Abb. 3. Unterscheidung von Cu^{II} - und Ni^{II} -Ionen durch den Fluoreszenzsensor **2**. Ni^{II} wird zu einer Lösung von **2** in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ gegeben, die mit 2,6-Lutidin auf $\text{pH} = 7.1$ eingestellt war (▼). Danach wurde Cu^{II} zugefügt (▲). n = Anzahl der Äquivalente des zugegebenen Metalls.

Anthracen-Fluoreszenzsensoren für Metall-Ionen sind bis heute hauptsächlich für Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen bekannt. Im allgemeinen fluoreszieren die umkomplexierten Sensoren nicht, und die Bindung des Metall-Ions an den Rezeptor hat eine Fluoreszenz zur Folge. Ausgelöst wird dieser Schaltvorgang durch eine photoinduzierte Elektronenübertragung^[1]. Die Verbindung **2** ist der Prototyp neuer pH-empfindlicher Anthracen-Fluoreszenzsensoren für Übergangsmetall-Ionen: Hierbei fluoresziert der umkomplexierte Sensor und die Wechselwirkung mit dem 3d-Metall-Ion führt zur Fluoreszenzlösung. Dieser Schaltvorgang wird durch eine Energieübertragung ausgelöst. Die Sensorselektivität gegenüber Übergangsmetall-Kationen kann durch Strukturveränderungen an der chelatisierenden Gruppe modifiziert werden; diese kann cyclisch oder acyclisch sein sowie die Amid- und Amingruppen in unterschiedlicher Zahl und Anordnung, aber auch andere Heteroatome enthalten. Zur Zeit entwickeln und prüfen wir weitere derartige Sensoren, die die genannten Charakteristika aufweisen.

Experimentelles

1: 0.75 g (4.72 mmol) Diethylmalonat und 0.91 g (4.03 mmol) 9-Chlormehylanthracen wurden zu einer Lösung aus Natriumethanolat in wasserfreiem Ethanol (0.11 g (4.72 mmol) Na in 20 mL EtOH) gegeben. Die Lösung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Der während der Reaktion gebildete NaCl-Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, und bei langsamem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man gelbe Kristalle. Ausbeute 68 %. Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

2: 30 mL frisch über CaO destilliertes Ethylendiamin und 0.5 g (1.43 mmol) **1** wurden 7 d bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Überschüssiges Ethylendiamin wurde bei reduziertem Druck abdestilliert. Bei der Behandlung des gelben Rückstands mit Diethylether bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 74 %; Schmp. 205–208 °C; MS (70 eV): m/z : 378 (M^+ , 73 %), 349 ($[M - \text{CHNH}_2]^+$, 52 %), 191 ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CH}_2^+$, 100 %); korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$.

Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6932]

- [1] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 223.
- [2] V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1034.
- [3] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 187.
- [4] A. P. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1709.
- [5] A. P. de Silva, S. A. de Silva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1709.
- [6] E. U. Akkaya, M. E. Huston, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3590.
- [7] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 325.
- [8] D. W. Margerum, G. R. Dukes in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Sigel), Dekker, New York, **1974**, S. 157, zit. Lit.
- [9] P. Suppan, *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 66.
- [10] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, London, **1991**, S. 71.
- [11] L. Fabbri, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1411.
- [12] L. Fabbri, T. A. Kaden, A. Perotti, B. Seghi, L. Siegfried, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 321.

Der erste strukturell charakterisierte Metallkomplex mit der freien Säure eines neuen Tris(pyrazolyl)borats als Liganden

Arnold L. Rheingold*, Brian S. Haggerty und Swiatoslaw Trofimenko*

Wir berichten hier über den ersten isolierten und strukturell charakterisierten Metallkomplex mit der freien Säure eines neuen Tris(pyrazolyl)borats als Liganden. Seit nahezu dreißig Jahren sind Poly(pyrazolyl)borato(Scorpionato)-Liganden^[1,2] bekannt und wurden als Alkalimetall- oder Thalliumsalze zur Synthese einer Vielzahl von Metallkomplexen eingesetzt. Im Gegensatz zu den Boratoliganden fanden ihre ebenso lang bekannten, durch Ansäuern der Anionen $[\text{R}_n\text{B}(\text{pz}^*)_{4-n}]^-$ ($\text{pz}^* = 1\text{-Pyrazolyl}$ oder $1\text{-Pyrazolyl-derivat}$; $\text{pz} = \text{Pyrazolyl}$) erhältlichen freien Säuren $[\text{R}_n\text{B}(\text{pz}^*)_{4-n}]\text{H}$ bisher wenig Interesse^[3]. Derartige protonierte Verbindungen sind häufig Zwischenstufen bei der Hydrolyse von Scorpionatoliganden zu Borsäure und dem entsprechenden Pyrazol. Recht schnell stellte man fest, daß in manchen Fällen die freien Säuren und die Scorpionate zu denselben Komplexen führen^[3]. Die Verwendung der freien Säuren ist sogar immer dann zwingend, wenn der metallhaltige Coreaktant vorwiegend bei niedrigen pH-Werten beständig ist, wie etwa bei der Herstellung der Komplexe $[\text{TpTeCl}_2\text{O}]^{[4]}$ oder $[\text{TpReO}_3]^{[5]}$ ($\text{Tp} = \text{HB}(\text{pz})_3$). Die nicht-koordinierenden Pyrazolylgruppen von pzTp - ($\text{B}(\text{pz})_4$) und Tp -

[*] Prof. Dr. A. L. Rheingold, B. S. Haggerty
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)
Dr. S. Trofimenko
Du Pont Company, Experimental Station 302/216
Wilmington, DE 19880-0302 (USA)
Telefax: Int. + 302/695-3817