

Eine chirale Lewis-Säure mit zwei „Metall“zentren: kooperative Bindung von zwei Aminmolekülen an einen chiralen Diboronsäureester**

Kyoko Nozaki, Masanori Yoshida und Hidemasa Takaya*

Die Bindung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Basen ist eine der grundlegendsten Wechselwirkungen der Organischen Chemie. Asymmetrische Synthesen, bei denen Lewis-Säure-Katalysatoren verwendet werden^[1] sind zwar gut untersucht, doch gibt es nur wenige Studien zur Strukturchemie, der Wechselwirkung zwischen Lewis-Säuren und Lewis-Basen^[2]. Wir beschreiben nun Design und Synthese einer chiralen Lewis-Säure mit zwei „Metall“zentren^[3], *ortho*-Bis[(4*R*,5*R*)-4,5-diphenyl-1,3-dioxa-2-borolan-2-yl]benzol **1a**. Diese Verbindung enthält zwei Dioxaborolan-Einheiten, die bei der Bindung von zwei Aminmolekülen kooperieren^[4, 5].

Der chirale *ortho*-Diboronsäureester **1a** wurde ebenso wie das *meta*-Isomer **1b**, das *para*-Isomer **1c** und die analoge Verbindung **2** mit einem Lewis-aciden Zentrum synthetisiert, und ihre Bindungseigenschaften gegenüber Aminen wurden untersucht. Bei der Wechselwirkung des *ortho*-Diboronsäureesters **1a** mit Benzylamin treten ungewöhnliche Phänomene auf, wie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. NMR-Spektren einer Mischung aus **1a** und Benzylamin haben drei bemerkenswerte Charakteristika: 1) Die beiden ursprünglich enantiotopen Benzylprotonen des Amins ergeben ein Quartett mit AB-Signalmuster, wie es für diastereotope Protonen typisch ist. 2) Im Vergleich zum freien Benzylamin wird eine deutliche Tieffeldverschiebung der NMR-Signale der NH-Protonen beobachtet. 3) Das von den Methinprotonen der Dioxaborolan-Einheiten herrührende Signal bleibt ein Singulett, das leicht hochfeldverschoben ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Amin einen Komplex mit dem Diboronsäureester **1a** bildet und deutlich von dessen chiraler Umgebung beeinflußt wird. Die Komplexbildung ist bei 20 °C aber schnell auf der NMR-Zeitskala, so daß die Methinprotonen von **1a** ein Singulett ergeben. In starkem Gegensatz zum NMR-Signalmuster des *ortho*-Diboronsäureesters **1a** zeigten die der *meta*- und *para*-Diboronsäureester **1b** bzw. **1c** sowie des Monoboronsäureesters **2** bei Zusatz von Benzylamin unter den gleichen Bedingungen nur eine geringfügige Änderung; Benzylprotonen des Amins ergaben ein Singulett^[6]. Die außergewöhnlich starke Bindung von **1a** an Benzylamin konnte durch Titration der Boronsäureester **1a**, **1b**, **1c** und **2** mit dem Amin nachgewiesen werden (Abb. 1). Der ausgeprägte Sättigungseffekt ist charakteristisch für den *ortho*-Diboronsäureester **1a**.

Aus einem Job-Diagramm^[7] unter Verwendung ¹H-NMR-spektroskopischer Daten ergab sich, daß **1a** mit Benzylamin einen 1:2-Komplex bildet (Bedingungen: T = 20 °C, [1a]_{Anfang} + [Amin]_{Anfang} = 0.05 M in CDCl₃). Das Maximum der Komplexbildung trat bei [1a]_{Anfang}/[1a]_{Anfang} + [Amin]_{Anfang} = 0.33 auf.

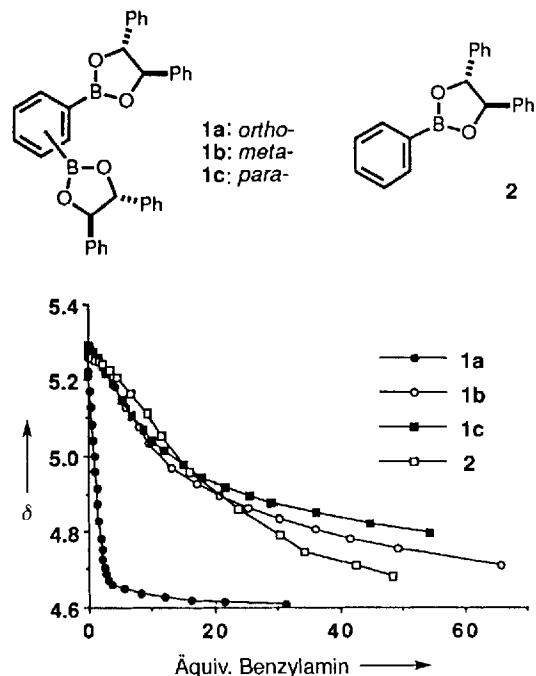
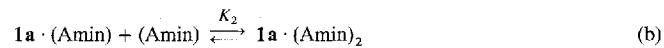


Abb. 1. Titration der Boronsäureester **1a–c** und **2** mit Benzylamin bei 20 °C (Konzentration an **1a–c** oder **2**: 0.10 M in CDCl₃). Die chemischen Verschiebungen des zu den Methinprotonen der Boronsäureester gehörenden Singulets (um δ = 5.3) sind gegen die Moläquivalente an zugegebenem Benzylamin aufgetragen.

Danach läßt sich das Komplexbildungsgleichgewicht für **1a** und Benzylamin wie in den Gleichungen (a) und (b) zusammenfassen:



sen. Die deutlich gegenüber dem ersten Aminmolekül verstärkte Bindung des zweiten Aminmoleküls an den Diboronsäureester **1a** ($K_2 \gg K_1$) wird durch eine Analyse nach der Benesi-Hildebrand-Methode^[8] gestützt. Die aus der Auftragung $1/[\text{Amin}]_{\text{Anfang}}$ gegen $1/\Delta\delta_{\text{beobachtet}}$ erhältene Kurve ist im Bereich $[\text{Amin}]_{\text{Anfang}} > 10 \times [\mathbf{1a}]_{\text{Anfang}}$ nahezu linear, ($[\mathbf{1a}]_{\text{Anfang}} = 0.10$ M). Dies bedeutet, daß der Anteil an 1:1-Komplex fast vernachlässigbar ist ($K_2 \gg K_1$). Die Bindungskonstante K von Gleichung (c) kann daher leicht für 20 °C zu 18.8 M^{-2} berechnet werden. Der Hill-Koeffizient wurde zu $n_H = 1.50$ bestimmt.



Tief temperatur-¹H-NMR-Untersuchungen bei ~50 °C haben gezeigt, daß ausschließlich der aus dem *ortho*-Diboronsäureester **1a** und Benzylamin bestehende 1:2-Komplex gebildet wird, und zwar unabhängig vom Anfangsverhältnis der beiden Komponenten (Abb. 2). Spektrum C (Anfangsverhältnis 1:2) zeigt, daß die Komplexbildung so stark ist, daß in Lösung einziger der 1:2-Komplex vorliegt. Die Spektren B und D zeigen, daß sich das System in einem langsamen Austauschprozeß befindet, da voneinander getrennte Resonanzsignale für freies und gebundenes **1a** sowie für Benzylamin erhalten werden^[9]. Entsprechend weist die vollständige Abwesenheit des 1:1-Komplexes bei ~50 °C stark auf eine kooperative Bindung der beiden Aminmoleküle an **1a** hin ($K_2 \gg K_1$).

[*] Prof. Dr. H. Takaya, Dr. K. Nozaki, M. Yoshida,
Division of Material Chemistry, Graduate School of Engineering
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto, 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/761-8846

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Developmental Scientific Research (No. 06555272) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. K. N. dankt für die finanzielle Unterstützung durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 06750885) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur. Sie dankt außerdem der Asahi Glass Foundation für finanzielle Unterstützung.

D

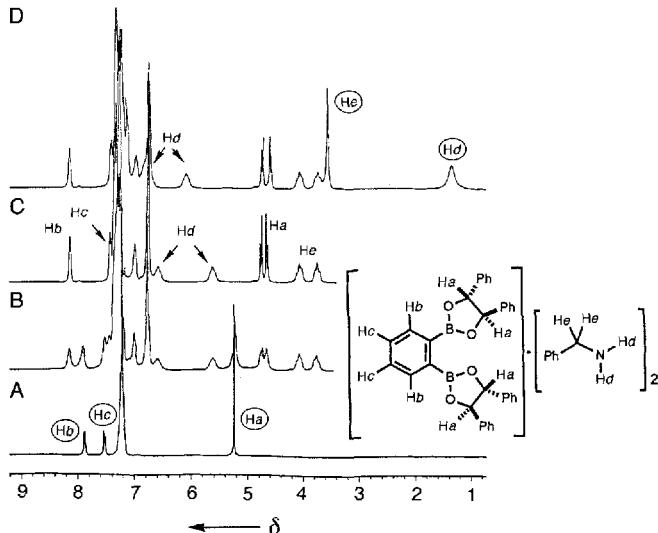
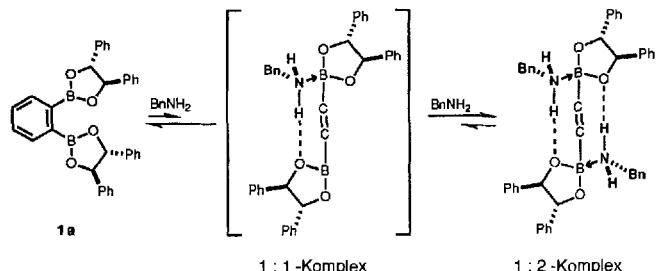


Abb. 2. Tiefen temperatur- ^1H -NMR-Spektren einer Mischung von **1a** (0.10 M) und Benzylamin bei -50°C in CDCl_3 . A: freies **1a** ohne Zugabe von Amin, B: nach Zugabe von 1.0 Äquiv. Amin liegen der 1:2-Komplex und freies **1a** vor, C: nach Zugabe von 2.0 Äquiv. Amin liegt ausschließlich der 1:2-Komplex vor, D: nach Zugabe von 4.0 Äquiv. Amin liegen der 1:2-Komplex und freies Amin vor. Die Signale, die mit eingekreisten Protonen bezeichnet sind, stammen vom freien Amin.

Zwei wichtige Strukturmerkmale dieses 1:2 Komplexes lassen sich aus Abbildung 2 (C) herleiten: 1) Die Methinprotonen von **1a** (Ha) ergeben ein einziges Quartett vom AB-Typ, was darauf hinweist, daß zwar die beiden Dioxaborolan-Gruppen magnetisch äquivalent sind, aber nicht die beiden Ha -Protonen jeder Dioxaborolan-Einheit. Daraus ergibt sich eine C_2 -symmetrische chirale Struktur des 1:2 Komplexes. 2) Ein auffallender Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Benzylamin-NH-Protonen und eine deutliche Tieffeldverschiebung eines der beiden NH-Protonen deuten stark darauf hin, daß zusätzlich zu der normalen Komplexbildung zwischen der Lewis-Säure und der Lewis-Base eine Wasserstoffbrückenbindung besteht.

All diese Ergebnisse lassen sich mit dem in Schema 1 gezeigten Modell erklären. Das erste Aminmolekül koordiniert an eines der beiden Boratome des Diboronsäureesters **1a**, gleich-



Schema 1. Die zentrale C=C-Gruppierung steht stellvertretend für die Phenyleneinheit.

zeitig kommt es zur Wechselwirkung eines NH-Protons mit einem der beiden Sauerstoffatome der anderen Dioxaborolan-Einheit unter Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung^[10]. Daher sind die beiden Dioxaborolan-Einheiten durch die an zwei Stellen stattfindende Bindung konformativ fixiert, wodurch eine bevorzugte Stelle für die Bindung des zweiten Aminmoleküls geschaffen wird^[11, 12]. Dieser kooperative Effekt tritt nur beim *ortho*-Diboronsäureester **1a**, nicht aber beim *meta*-

1b und dem *para*-Isomer **1c** oder dem entsprechenden Monoboronsäureester **2** auf.

Die chirale Erkennung durch die Lewis-Säure **1a** wurde ebenfalls untersucht. Die Titration wurde bei 20°C mit (*R*)- und mit (*S*)-1-Phenylethylamin durchgeführt. Die Bindungskonstanten der 1:2-Komplexe wurden zu $K_R = 15.2 \text{ M}^{-2}$ für (*R*)-1-Phenylethylamin und $K_s = 18.6 \text{ M}^{-2}$ für das *S*-Isomer bei $[\mathbf{1a}]_{\text{Anfang}} = 0.10 \text{ M}$ bestimmt. Die chirale Erkennung bei 20°C ist also nur gering. Dennoch ist mit den deutlich voneinander getrennten Signalen von 1-Phenylethylamin die Möglichkeit gegeben, **1a** als chirales NMR-Verschiebungsreagens zu verwenden. Zum Beispiel wies *rac*-1-Phenylethylamin (0.40 M in CDCl_3) ein Paar von Doublets ($\text{PhCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$) und ein Paar von Quartetts ($\text{PhCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$) in Gegenwart von **1a** (0.10 M) bei 20°C auf^[13]. Eine Probe von (*R*)-1-Phenylethylamin (60% ee) zeigte zwei Paare von Doublets und Quartetts im Verhältnis 4:1.

Wir haben also eine die chirale Lewis-Säure **1a** mit zwei „Metall“zentren synthetisiert und ihre außergewöhnlichen Bindungseigenschaften gegenüber Benzylamin aufgeklärt. Untersuchungen über die chirale Erkennung von Aminen durch **1a** und durch analoge Verbindungen mit anderen chiralen Gruppen an den Boratomen werden zur Zeit durchgeführt.

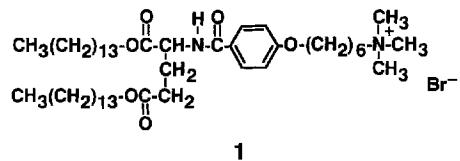
Experimentelles

1a und **1b**: (*R,R*)-Diphenyl-1,2-ethandiol (2.87 g, 13.4 mmol) wurde zu einer Lösung einer 1:1-Mischung von *ortho*-Bis(dichlorboryl)benzol und *meta*-Bis(dichlorboryl)benzol [14] (insgesamt 6.70 mmol) in Chloroform bei 0°C gegeben. Entstandenes HCl und das Lösungsmittel wurden bei 60°C unter verminderter Druck entfernt. Die Umkristallisation aus CH_3CN lieferte **1b** in 35% Ausbeute. Die Mutterlauge wurde eingeeignet und durch Umkehrphasen-Chromatographie an Silicagel (Wakogel LP140C18, CH_3CN , $R_f = 0.75$) gereinigt. Die Umkristallisation aus Ether/Hexan ergab **1a** in 33% Ausbeute. **1a**: Schmp. = 85.2–86.0 $^\circ\text{C}$ (Ether/Hexan); $[\alpha]_D^{20} = -15.8$ ($c = 0.79$ in CHCl_3); ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS, 0.10 M): $\delta = 5.22$ (s, 4 H), 7.12–7.33 (m, 20 H), 7.47 (dd, $J = 3.3, 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, 7.86 (dd, $J = 3.3, 5.3 \text{ Hz}$, 2 H); ^{13}C -NMR (68 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 87.46, 126.09, 128.25, 128.66, 129.94, 133.84, 139.96$ (mit Boratomen verbundene Kohlenstoffatome wurden nicht beobachtet); ^{11}B -NMR (87 MHz, CDCl_3 , 25°C , $\text{B}(\text{OMe})_3$): $\delta = 20.5$. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_4$: C, 78.20; H, 5.40. gef. C, 77.94; H, 5.44.

Eingegangen am 23. Juni 1994 [Z 7069]

- [1] a) Asymmetrische Bor-katalysierte Synthesen: L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763; b) eine spezielle Ausgabe über enantioselektive Synthesen: *ibid.* **1992**, *92*, 739–1140.
- [2] a) Ein Lewis-Säure/Lewis-Base-Komplex in einer asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion: J. M. Hawkins, S. Loren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7794; b) neuere Strukturuntersuchungen: siehe beispielsweise M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, M. Harmes, R. Goddard, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1017.
- [3] Komplexbildung von achiralen Verbindungen mit zwei Metallzentren mit Lewis-Basen: a) M. Simard, J. Vaugeois, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 370; b) H. E. Katz in *Inclusion Compounds*, Vol. 4 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol), Oxford University Press, **1991**, S. 391.
- [4] Eine chirale Lewis-Säure mit zwei „Metall“zentren soll die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion mit ausgezeichneten Selektivitäten katalysieren; eine Kooperation der beiden Metallzentren wurde aber nicht beobachtet: D. Kauffmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 545.
- [5] Untersuchungen an $\text{R}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$ -Komplexen: A. Peter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, **1988**.
- [6] Die NMR-Signale von Propylamin, einem aliphatischen Amin, verhalten sich in Gegenwart von **1a–c** und **2** ähnlich wie die NMR-Signale von Benzylamin.
- [7] W. Likussar, D. F. Boltz, *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1265.
- [8] Ein 1:1-Komplex folgt der Beziehung $1/\Delta\delta_{\text{beob.}} = 1/\Delta\delta_{\text{Komplex}} + 1/(K \cdot \Delta\delta_{\text{Komplex}} [\text{Amin}])$, während ein 1:2 Komplex zu $1/\Delta\delta_{\text{beob.}} = 1/\Delta\delta_{\text{Komplex}} + 1/(K \cdot \Delta\delta_{\text{Komplex}} [\text{Amin}])^2$ führt: K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [9] Die zu den beiden N-H-Protonen des 1:2-Komplexes gehörigen Resonanzsignale verschoben sich mit steigendem Anteil an Amin zu tieferem Feld (Abb. 2, Spektrum D). Wir haben keine Erklärung für dieses Phänomen.
- [10] Eine ähnliche B-N-Bindung in Verbindung mit einer Wasserstoffbrückenbindung wird von Reetz et al. postuliert (siehe Lit. [2b]).

- [11] In dem in Schema 1 dargestellten 1:2-Komplex haben zwei Stickstoffatome eine chirale Umgebung. Wir zeichneten versuchsweise die Struktur, in der zwei Benzylgruppen der Amine die „*exo*“-Position anstelle der „*endo*“-Position einnehmen, da die „*exo*“-Position weniger sterisch gehindert zu sein scheint, was wir aus Kalottenmodellen schließen.
- [12] Neben dem Konformationseffekt könnten den 1:2-Komplex auch Dipolmomente im vorliegenden System stabilisieren.
- [13] Charakteristische ^1H -NMR-Signale (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.22$ (d, $J = 6.6$, (*S*)-PhCH(CH₃)NH₂), 1.29 (d, $J = 6.6$, (*R*)-PhCH(CH₃)NH₂), 4.02 (q, $J = 6.6$, (*R*)-PhCH(CH₃)NH₂), 4.12 (q, $J = 6.6$, (*S*)-PhCH(CH₃)NH₂), 4.75 (s, C₆H₄(BOCHPhCHPhO)₂). Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen beruhte auf den NMR-Spektren von **1a** (0.10 M) – (*R*)- bzw. (*S*)-1-Phenylethylamin (0.20 M).
- [14] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901.



anonicnickelats in den Film aus **1** wurde durch das Auftreten der v_{CN} -Bande bei 2120 cm^{-1} im IR-Spektrum belegt. Der Nickelgehalt laut AAS-Analyse entspricht einem 1:Ni-Verhältnis von 2.7:1; die Bromid-Ionen wurden im wesentlichen quantitativ ausgetauscht. Ein ähnlich stöchiometrischer Austausch wurde für Bleihalogenid-Aggregate^[4], Porphyrine^[8] und Myoglobin^[9] beschrieben.

Der nach dem zweiten Eintauchen erhaltene **1-Ni-Cu**-Film zeigte eine Gruppe von CN-Streckschwingungen bei 2195 , 2185 und 2175 cm^{-1} , die gegenüber der des **1-Ni**-Films (2120 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben waren. Diese Verschiebungen^[10] deuten darauf hin, daß die Stickstoffatome des vororganisierten Cyanonickelats an die später eingebauten Kupfer-Ionen koordinieren und somit ein cyanoverbrücktes Ni-Cu-Aggregat vorliegt. Das aus den Ni- und Cu-Gehalten abgeschätzte Verhältnis 1:Ni:Cu ist $3.4:1.6:1$. Das Vorliegen eines Überschusses an $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ relativ zu Cu^{II} bedeutet, daß das gebildete Aggregat eine negative Ladung trägt. Die Ladungsneutralität des gesamten Films wird durch NO_3^- -Ionen gewährleistet, was durch die NO-Streckschwingung für unkoordiniertes NO_3^- bei 1380 cm^{-1} belegt ist.

Röntgenbeugungsaufnahmen des **1-Ni-Cu**-Films ergaben Reflexe bis zur zehnten Ordnung und eine Dicke einer Doppelschichtmembran von 42.8 \AA . Demzufolge bleibt die geordnete Multidoppelschichtstruktur während der schrittweisen Aggregatbildung intakt. Der Abstand ist kürzer als der im nur aus **1** bestehenden gegossenen Film ($d = 66.6 \text{ \AA}$). Die molekulare Orientierung in der Doppelschicht muß eine erhebliche Änderung erfahren haben, die auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der kationischen Doppelschicht und den anionischen Ni-Cu-Aggregaten zurückzuführen sein dürfte. Eine ähnliche Abstandsänderung wurde bei einem gegossenen **1-PbBr₄²⁻**-Film beobachtet^[4].

In Abbildung 1 sind ESR-Spektren der Kupfer(II)-Ionen im **1-Ni-Cu**-Film dargestellt. Der Cyanonickelat-Teil ist diamagneti-

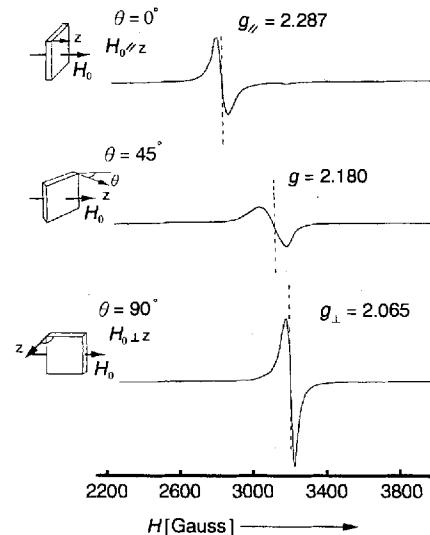


Abb. 1. ESR-Spektren eines **1-Ni-Cu**-Films bei Raumtemperatur; Modulationsamplitude 12.5 G, Mikrowellenfrequenz 9.208 GHz. θ ist der Winkel zwischen der Film-Flächennormalen und dem Magnetfeld.

Mesoskopische Schichten aus einer cyano-verbrückten Cu-Ni-Koordinationsverbindung; Templatssynthese in den Zwischenschichten von gegossenen Multidoppelschicht-Filmen**

Nobuo Kimizuka, Toyokazu Handa, Izumi Ichinose und Toyoki Kunitake*

Die gezielte Synthese niedrigdimensionaler anorganischer Aggregate ist das Herzstück der Forschungen zu mesoskopischen Materialien. Die Überführung der anorganischen Vorläuferverbindungen in die gewünschten Aggregate muß unter *milden Bedingungen* durchgeführt werden, da klassische Festkörper-chemische Synthesemethoden nur eine geringe Kontrolle über solche metastabilen Mikrostrukturen ermöglichen^[1, 2]. Synthetische Doppelschichtmembranen zeigen physikalisch-chemische Charakteristika ähnlich denen von Biomembranen. Ihre wässrigen Dispersionen liefern beim Gießen auf feste Substrate – zumindest in vielen Fällen – selbsttragende, vielschichtige Filme. Diese gegossenen Filme eignen sich als zweidimensionale Matrices zur Präparation von mesoskopischen Aggregaten wie CdS-Quantenteilchen^[3]. Erst kürzlich gelang die Bildung von Bleihalogenid-Aggregaten mit quantisierten elektronischen Zuständen in diesem zweidimensionalen Raum über elektrostatische Wechselwirkungen mit den regelmäßig angeordneten kationischen Kopfgruppen der Doppelschicht^[4]. Diese Templatssynthesen waren bisher beschränkt auf Aggregate aus einer einzelnen Metallsorte. Ihre Ausweitung auf Heterometallkomplexe ist wünschenswert^[5]. Wir beschreiben nun eine neue, schrittweise Synthese von Aggregaten aus zwei Metallsorten mit Cyanobrücken. Solche Koordinationsverbindungen sind von großem Interesse, da ihre strukturellen Charakteristika oft mit neuartigen Eigenschaften wie molekularem Magnetismus^[6] und funktioneller gemischter Valenz^[6, 7] verbunden sind.

Das Tetracyanonickelat-Ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ wurde als μ -Cyanovorläufer und das Cu^{II} -Ion als zweite Metallkomponente gewählt. Die schrittweise Synthese des $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Cu-Aggregats in der molekularen Zwischenschicht gelang durch Eintauchen des aus **1** gegossenen Films zunächst in eine wässrige Lösung des Cyanonickelkomplexes (→ **1-Ni**-Film) und danach in eine wässrige Kupfernitratlösung (→ **1-Ni-Cu**-Film). Der Einbau des Cy-

[*] Prof. Dr. T. Kunitake, N. Kimizuka, T. Handa, I. Ichinose

Department of Chemical Science and Technology

Faculty of Engineering, Kyushu University

Higashi-ku, Fukuoka 812 (Japan)

Telefax: Int. +92/632-1842

[**] Beitrag Nr. 996 aus dem Department of Chemical Science and Technology.

Wir danken Prof. Fumiaki Nakashio für die Erlaubnis, AAS-Analysen an seinem Seiko SAS 760 durchzuführen.