

der Elektrolysezelle, wobei die Cluster in situ immobilisiert werden. Signifikanterweise wird dabei die Metallclustergröße nicht beeinflusst. Alternativ lassen sich die dargestellten Metallcluster nachträglich auf feste Träger bequem immobilisieren. Behandelt man z.B. Aktivkohle mit der schwarzen wäßrigen Lösung eines Betain-stabilisierten Pt-Clusters (z.B. 6 nm Durchmesser), so setzt sich der Metallcluster innerhalb von fünf Stunden quantitativ auf dem Träger ab. Nach einfachem Abdekantieren des Wassers erhält man den Träger-fixierten Cluster neben einer farblosen, metallfreien, wäßrigen Phase, die mehr als 90 % des Betains enthält. Dabei kommt es zu einer sehr starken Haftung zwischen Trägermaterial und Metallcluster, ohne daß dabei eine unerwünschte Partikelagglomeration eintritt. Neben den herkömmlichen Trägern eignen sich zur Belegung auch Materialien wie elektrisch leitende SnO_2 -Schichten. Untersuchungen zur Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Metallcluster in der Katalyse sind im Gange.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 mL Elektrolyt werden 90 mL einer 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumacetat-Lösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ($3 \times 3 \text{ cm}^2$ Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 5 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Rühren werden 500 mg Palladiumacetat im Elektrolyt gelöst und zwischen den Elektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 30 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 20 °C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefbraun, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Nach einem Ladungsfluß von 450 C wird die Elektrolyse beendet und die überstehende, leicht braune klare Lösung unter Schutzgas abgedrückt. Der Niederschlag wird zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 406 mg eines grauschwarzen Feststoffes erhalten; Partikelgröße: 2.5 nm; Metallgehalt nach Elementaranalyse: 54.40 % Palladium bezogen auf das Stabilisator-haltige Material.

Eingegangen am 12. April 1995 [Z 7886]

Stichworte: Cluster · Elektrolyse · Katalyse · Metallsalze · Transmissionselektronenmikroskopie

- [1] a) *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994; b) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5457; c) S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 153; d) L. N. Lewis, *ibid.* **1993**, 93, 2693; e) G. Schmid, *ibid.* **1992**, 92, 1709; f) B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1986; g) G. Schön, U. Simon, *Coll. Polym. Sci.* **1995**, 273, 101.
- [2] B. Conway, B. Tilak in *Adv. Catalysis*, Vol. 38 (Hrsg.: D. Eley, H. Pines, P. Weisz), Academic Press, New York, 1992; H. Wendt, *Electrochemical Hydrogen Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [3] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 778; M. N. Vargaftuk, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, *Mol. Catal.* **1989**, 53, 315.
- [4] J. S. Bradley, J. M. Millar, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4016; F. Porta, F. Ragaini, S. Cenini, G. Scari, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, 122, 361.
- [5] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214; J. Blum, Y. Sasson, A. Zoran, *J. Mol. Catal.* **1981**, 11, 293; M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids Surf.* **1982**, 5, 209; N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, 20, 163; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 341; J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, 76, 271; N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1758; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 400.
- [6] J. S. Bradley in [1 a], Kap. 6.
- [7] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- [8] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, Patentanmeldung, 1994.
- [9] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser in *Active Metals – Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, 1995, S. 279–297.
- [10] Die seit Jahrzehnten industriell genutzte elektrochemische Reduktion von Metallsalzen in saurem wäßrigem Milieu führt lediglich zu Metallpulvern: N. Ibl, *Chem.-Ing. Tech.* **1964**, 36, 601; R. Walker, *Chem. Ind.* **1980**, 260.
- [11] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, 267, 367.
- [12] Die bisherigen Untersuchungen schließen nicht aus, daß eine oxidische Schicht vorhanden ist.

CsPr₉NbBr₁₅N₆, ein neuer Typ einer interstitiell stabilisierten Clusterverbindung**

Von Michael Lulei und John D. Corbett*

Präparative Arbeiten, ausgeführt unter Berücksichtigung elektronischer und struktureller Prinzipien, haben zu der Entdeckung einer großen Vielfalt von interstitiell stabilisierten Seltenerdmetallhalogenid-Clusterverbindungen geführt^[1, 2]. Das charakteristische Strukturmerkmal der überwiegenden Mehrheit dieser Verbindungen sind Seltenerdmetalloktaeder M₆, die entweder voneinander isoliert (z.B. in Pr₆Br₁₀Co^[3]), oder über gemeinsame Kanten kondensiert als Oligomere (z.B. in Y₁₆I₂₀Ru₄^[4]) oder unendliche Ketten (z.B. in Pr₄I₅Ru^[5]) vorliegen. Eine viel kleinere Zahl von Verbindungen enthält Metalltetraeder M₄, die ebenfalls sowohl voneinander isoliert (z.B. in Yb₄OCl₆^[6]), als auch als kantenverknüpfte Dimere (z.B. in Gd₃Cl₆N^[7]) oder unendliche Ketten (z.B. in Na₂Pr₄Br₉NO^[8]) auftreten. Mit Ausnahme des Gd₂Cl₃-Strukturtyps^[9], sind die oktaedrischen und tetraedrischen Cluster nur dann beständig, wenn sie durch ein interstitielles Heteroatom stabilisiert werden. Während die Oktaeder deswegen entweder von Übergangsmetallen (z.B. Mn, Ru, Ir) oder Hauptgruppenelementen (z.B. B, C, N) zentriert sind, kennt man bei den Tetraedern bis jetzt nur N oder O als interstitielles Atom, was wohl mit der Größe der Tetraederlücke zusammenhängt. In allen Fällen liefern diese Atome nicht nur die zentralen Clusterbindungen, sondern im Falle der „reduzierten“ Verbindungen auch eine bestimmte Mindestzahl von Valenzelektronen, die für die Metall-Metall-Bindungen der elektronenarmen Seltenerdmetalle wichtig sind. Es scheint möglich, wie die kürzlich hergestellten Verbindungen Na₂Pr₄Cl₉O₂^[10] und Na₂Pr₄Br₉NO zeigen, die chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Farbe) einer Verbindung durch Austausch der interstitiellen Atome zu verändern. Kristalle von Na₂Pr₄Cl₉O₂ mit der Ladungsverteilung (Na⁺)₂(Pr³⁺)₄(Cl⁻)₉(O²⁻)₂(e⁻) sind wegen des zusätzlichen Elektrons schwarz, und die Verbindung kann als „reduziert“ angesehen werden. Na₂Pr₄Br₉NO hingegen, mit der Ladungsverteilung (Na⁺)₂(Pr³⁺)₄(Br⁻)₉(N³⁻)(O²⁻), bildet transparente Kristalle und kann als Isolator und „einfaches“ Salz betrachtet werden. Trotzdem sind beide Strukturen isotyp und haben sehr ähnliche Metall-Metall-Abstände innerhalb der Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern, welche im ersten Fall nur durch O und im zweiten statistisch mit N und O besetzt sind. Anstatt die interstitiellen Atome auszutauschen, konnten wir Heterometallatome in das Clusternetzwerk einbringen, und damit die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Seltenerdmetallverbindungen verändern.

Wir berichten hier über das erste Seltenerdmetallhalogenid, in dem ein Seltenerdmetallatom durch ein Übergangsmetallatom ersetzt worden ist, und das einen neuen Struktur- und Clustertyp bildet. CsPr₉NbBr₁₅N₆ kristallisiert in Form von großen, grünen und transparenten Kristallen^[11]. Wie Abbildung 1 zeigt^[15], besteht die zentrale Einheit der neuen Struktur, die [Pr₉NbN₆]-Baugruppe, aus einem Niobat im Zentrum eines dreifach überkappten Prismas aus Praseodymatomen (sechs Pr1 als trigonales Prisma, drei Pr2 als Kappenatome; interatomare Abstände: Pr1-Nb 3.405, Pr2-Nb 3.380, Pr1-Pr1 3.917, Pr1-Pr2

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. M. Lulei
Department of Chemistry
Iowa State University, Ames, IA 50011 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Solid State Chemistry, DMR-9207361) gefördert. M. L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

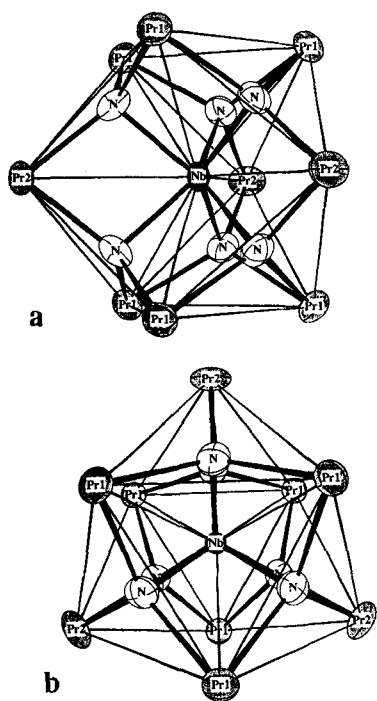


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$: Ansicht etwa entlang [110] (a) und [001] (b) der $[\text{Pr}_9\text{NbN}_6]$ -Baueinheiten ($6(S_6)$ -Symmetrie, Ellipsoide für 99% Wahrscheinlichkeit; die Linien zwischen den Metallatomen verdeutlichen nur geometrische Beziehungen).

Gesetz wird der Madelung-Anteil der Gitterenergie maximiert^[16], wenn jedes der am höchsten geladenen Anionen (formal N^{3-}) einem Kation Nb^{5+} zugeordnet werden kann, aber zusätzlich auch drei Pr^{3+} -Ionen als nächste Nachbarn hat. Dies wird in der neuen Clusteranordnung erreicht; zweifellos sind die wirklichen Ionenladungen geringer, aber doch proportional zueinander.

Alle 18 Pr-Pr-Kanten werden von einem der drei kristallographisch unterschiedlichen Bromatome überbrückt (Abb. 2), welche die Cluster untereinander zu einem dreidimensionalen Netz-

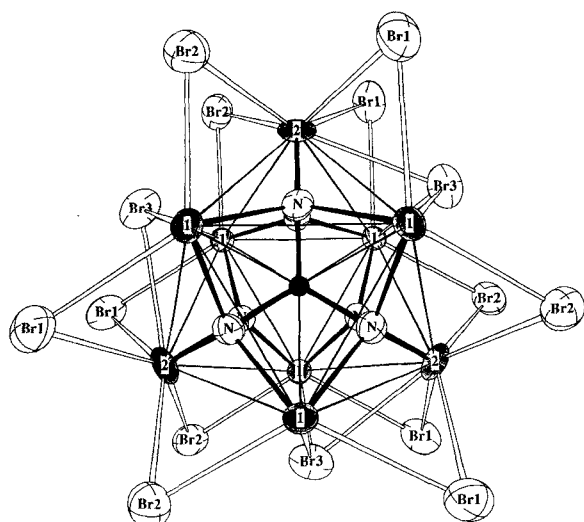


Abb. 2. Kristallstruktur von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$: Ansicht entlang [001] der $[\text{Pr}_9\text{NbN}_6]$ -Baueinheiten mit ihrer Bromidumgebung (Ellipsoide; die Br1-Atome, welche die Pr1-Pr1-Kanten normal zur c -Achse verbrücken, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

3.921 Å). Die Stickstoffatome besetzen alle sechs Pr_3Nb -Tetraedrlücken (Bindungslängen: Pr1-N 2.32, Pr2-N 2.25, Nb-N 2.13 Å). Die $[\text{Pr}_9\text{NbN}_6]$ -Einheit kann deshalb auch als das Produkt einer Kondensation aus sechs $\text{Pr}_3\text{Nb}(\text{N})$ -Tetraedern aufgefaßt werden, welche jeweils drei Kanten und das Niobatom gemeinsam haben und somit wiederum ein trigonales Prisma aus Tetraedern bilden. Da M_4N -Tetraeder, wie oben erwähnt, normalerweise Ketten bilden, ruft offensichtlich das Einbringen des Niobatoms in die Struktur diese neuartige Anordnung hervor. Der Grund liegt wohl in der, verglichen mit Pr, hohen Ionenladung oder Oxidationszahl von Nb. Nach dem Coulomb-

werk verbinden. Br1 überbrückt sowohl die Kanten Pr1-Pr1, die parallel zu [110] liegen, als auch die Hälfte der Pr1-Pr2-Kanten. Außerdem verknüpft es die Clustereinheiten als $\text{Br1}^{i-i(1)}$ in Richtung der c -Achse miteinander (Abb. 3). Br2 verbrückt die restlichen Pr1-Pr2-Kanten, während sich Br3 über den Kanten

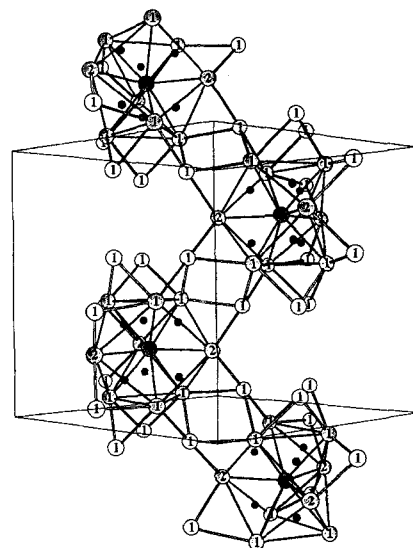


Abb. 3. Kristallstruktur von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$: Die Ansicht der Elementarzelle etwa entlang [110] zeigt die Verknüpfung der Cluster durch $\text{Br1}^{i-i(1)}$ (N: schwarz; Metallatome: grau; Br1: weiß; Br2-, Br3-, Cs-Atome wurden weggelassen).

Pr1-Pr1 befindet, die parallel zur c -Achse liegen, und auch noch zu einem 0.4 Å weiter entfernten Pr2 koordiniert ist (Abb. 2). Sowohl Br2 als auch Br3 verknüpfen die einzelnen Cluster über Caesiumatome miteinander und bilden somit Schichten bei $z = 1/4$ und $3/4$ in der Elementarzelle (Abb. 4). Die beiden Schichten sind um 180° relativ zueinander um [001] verdreht. Das Ergebnis ist eine Komplexeinheit $\text{Pr}_9\text{NbN}_6(\text{Br1}^{i-i})_{12/2}(\text{Br2}^i)_6(\text{Br3}^i)_3 = [\text{Pr}_9\text{NbN}_6\text{Br}_{15}]^-$ (Abb. 2), die nur durch ein Caesiumatom in der Mitte eines dreifach überkappten Prismas von Bromatomen komplettiert wird (sechs Br2 als trigonales Prisma, drei Br1 als Kappen).

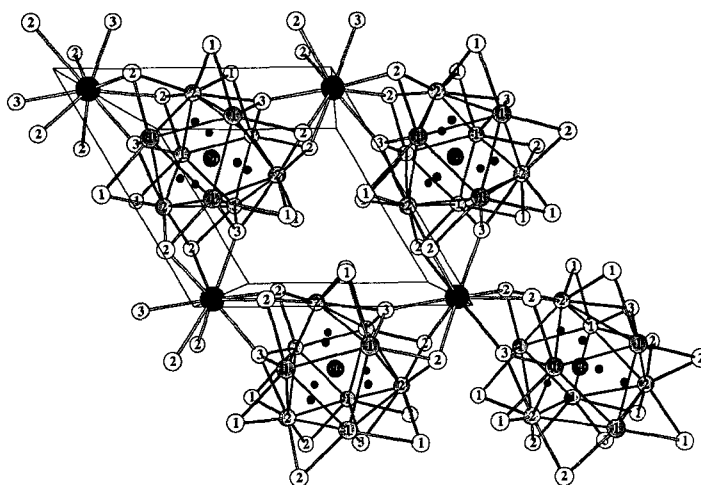


Abb. 4. Kristallstruktur von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$: Die Ansicht der Elementarzelle entlang [001] mit einer Schicht bei $z = 1/4$ zeigt die Verknüpfung der Cluster durch Br2 und Br3 um Cs (Atombezeichnungen wie in Abb. 3; Cs: große, schwarze Kreise ($6(S_3)$ -Symmetrie)).

Wie die Ladungsverteilung $(\text{Cs}^+)(\text{Pr}^{3+})_9(\text{Nb}^{5+})(\text{Br}^-)_{15}(\text{N}^{3-})_6$ zeigt, bleiben keine Elektronen für Metall-Metall-Bindungen übrig, und $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ sollte als „nicht reduzierte“ Clusterverbindung oder „einfaches“ Salz betrachtet werden. Trotzdem zeigt die Struktur viele Gemeinsamkeiten mit den bekannten reduzierten Clustern: Die Abstände Pr-Pr in $[\text{Pr}_9\text{NbN}_6]$ (3.92 Å) ähneln jenen in $\text{Pr}_6\text{Br}_{10}\text{Ru}^{[3]}$ (\bar{d} = 3.94 Å) oder in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}^{[17]}$ (\bar{d} = 3.93 Å) mit isolierten Oktaedern Pr_6Ru bzw. unendlichen Ketten. Die kurzen Nb-Pr-Abstände werden offensichtlich durch einen Matrixeffekt^[18] der Stickstoffatome hervorgerufen und sind deshalb hauptsächlich durch die Bindungslängen Nb-N und Pr-N bestimmt. Dieser Effekt kann zum Beispiel auch bei den verknüpfenden Kanten in den Pr_4 -Tetraederketten von $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Br}_9\text{NO}$ und der isotypen, aber leicht reduzierten Verbindung, $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Cl}_9\text{O}_2$ beobachtet werden. Darüber hinaus erinnert das Verknüpfungsmuster der Bromatome in $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ sehr an jenes in vielen anderen Seltenerdmetall-Clusterverbindungen^[1, 2].

Die Entdeckung dieser Clusterverbindung könnte deshalb der Beginn einer neuartigen Chemie mit weiteren überraschenden Strukturen sein. Nun kann zum Beispiel die Einführung von anderen Heteroatomen, wie Zirkonium oder Molybdän anstelle von Niob in das Seltenerdmetall-Netzwerk, oder der Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff (ganz oder teilweise) als ein Weg zu neuen (und vielleicht reduzierten) Varianten mit anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften versucht werden.

Experimentelles

Die Darstellung und Sublimation von PrBr_3 sowie die Ausführung der Reaktionen in verschweißten Niobampullen wurden bereits beschrieben^[19, 20]. CsBr (Baker, 99.9%) wurde durch langsames Erhitzen unter Vakuum getrocknet und anschließend sublimiert. NaN_3 (Aldrich, 99.9%) wurde ohne Vorbehandlung als Stickstoffquelle und zur Oxidation der Niobampulle verwendet. Reaktionsgemische der Zusammensetzung $\text{CsNaPr}_3\text{Br}_{10}\text{N}_3$ wurden 28 d bei 750 °C getempert. Die Auswertung der Guinier-Filme zeigte, daß das Produkt aus Kristallen von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ (70%), NaBr (10%) und einer bisher unbekannten Phase ($\approx 20\%$) bestand. Nachdem Formel und Struktur der neuen Verbindung mit Einkristallröntgendaten berechnet worden waren, wurde die Zusammensetzung und der Niobgehalt von zwei Kristallen zusätzlich mit Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft.

Eingegangen am 24. Mai 1995 [Z 8021]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Halogenide · Niobverbindungen · Nitride · Lanthanoidverbindungen

- [1] J. D. Corbett in *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Hrsg.: E. Parthé), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 27.
- [2] A. Simon, H. J. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 191.
- [3] R. Ilusar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 849.
- [4] M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* 1991, 103, 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 856.
- [5] M. W. Payne, P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1467.
- [6] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987, 554, 118.
- [7] A. Simon, T. Kochler, *J. Less-Common Met.* 1986, 116, 279.
- [8] M. Lulei, S. J. Steinwand, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 2671.
- [9] J. E. Mee, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 88; D. A. Lokken, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 1799; A. Simon, N. Holzer, H. J. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 456, 207.
- [10] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 85.
- [11] Einkristallstrukturbestimmung von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$: Die Gitterkonstanten für die hexagonale Elementarzelle (Raumgruppe $P6_3/m$), $a = 12.070(2)$, $c = 13.801(4)$ Å, wurden durch Auswertung eines Guinier-Pulverdiagramms erhalten ($\lambda = 1.540562$ Å), $V = 1741.2(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.31$ g cm⁻³. 13042 Daten ($\pm h, -k, \pm l$; $2\theta < 65^\circ$) wurden mit Hilfe eines CAD4-Diffraktometers gesammelt (23 °C, MoK_α -Strahlung, $\mu = 307.6$ cm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.1 \times 0.3$ mm, min./max. Transmission: 0.865/1.091). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS)^[12] unter Verwendung des Programmpakets TEXSAN gelöst^[13]. Die anisotrope Verfeinerung konver-

gierte bei $R(F) = 0.029$, $R_w = 0.030$ mit 2020 unabhängigen Reflexen ($I_o > 3\sigma(I_o)$, empirische Absorptionskorrektur mit 4 Ψ -Scans, gefolgt von DIFABS [14]) und 54 freien Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59021 angefordert werden.

- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, 1986.
- [13] TEXSAN, Version 6.0, Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1990.
- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1983, 39, 159.
- [15] Alle Graphiken wurden mit dem Programm ATOMS von Shape Software, Kingsport, Tennessee, angefertigt.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 1966, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966, 5, 95; *ibid.* 1970, 82, 7 bzw. 1970, 9, 20.
- [17] M. W. Payne, P. K. Dorhout, S.-J. Kim, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1389.
- [18] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 1981, 37, 335.
- [19] M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2246.
- [20] J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* 1983, 22, 15, 31.

β -Lactam-Nucleosid-Chimäre

Alexander Dömling, Manfred Starnecker
und Ivar Ugi*

Professor Hubert Schmidbauer zum 60. Geburtstag gewidmet

Multikomponentenreaktionen (MCRs) spielen seit den Anfängen der Organischen Chemie eine bedeutende Rolle^[1]. Spätestens seit Beginn der Ära der Kombinatorischen Chemie^[2] haben sie eine Renaissance erlebt. Dazu beigetragen hat auch, daß ihre Anwendbarkeit durch die Einführung neuer MCRs^[3] und neuer Konzepte zur Generierung von MCRs^[1] wesentlich erweitert wurde. Im Vergleich zu herkömmlichen Reaktionen bieten MCRs viele Vorteile. Im Hinblick auf Substanzbibliotheken ist die freie Kombinierbarkeit der Verbindungen eines Komponentensets entscheidend. Sie ermöglicht den raschen Aufbau von großen Substanzbibliotheken – im Falle der Ugi-Reaktion (U-4CR) aus einer Vielzahl kommerziell erhältlicher Verbindungen, die alle Archetypen chemischer Reaktivität repräsentieren: Oxokomponenten, diverse Säuren, Amine und Isocyanide. Zum Design intelligenter Systeme können Bausteine, die mit den entsprechenden funktionellen Gruppen versehen sind, eingesetzt werden.

Nucleosidanaloga gehören zu den wenigen Mitteln gegen Virusinfektionen^[4] und haben daher seit dem Auftreten der Pandemie AIDS wieder an Bedeutung gewonnen. β -Lactame wiederum gehören zu den erfolgreichsten Wirkstoffen zur Behandlung bakterieller Infektionen, indem sie die Zellwandbiosynthese stoppen: Eine Dipeptidase, die die Quervernetzung von Murein bewirkt, wird durch den β -Lactamteil des Antibiotikums acyliert und deaktiviert^[5]. Daneben sind β -Lactame wegen ihrer Inhibitorwirkung auf menschliche Leukozyten-Elastase (HLE) in das Blickfeld der Medizinischen Chemie gerückt^[6]. Immunkonjugate aus monoclonalen Antikörpern und β -Lactamwirkstoffen werden als vielversprechende Cancerostatica diskutiert^[7]. Durch die Kombination der acylierenden Wirkung von β -Lactamantibiotica mit der erkennenden Eigenschaft von Nucleosidbasen kommt man zu einer neuen Klasse von Nucleosidanaloga, die man als Chimäre aus beiden Substanzklassen ansprechen kann^[8].

[*] Prof. I. Ugi, Dr. A. Dömling, Dipl.-Chem. M. Starnecker
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3290