

Synthese und Struktur von $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$: das erste Metallborophosphat mit einer offenen Gerüststruktur**

Slavi C. Sevov*

Die auffälligste Entwicklung auf dem Gebiet der Synthese von Molekularsieben in den letzten Jahren ist die enorm zunehmende Vielfalt der untersuchten Systeme und damit verbunden eine schnell wachsende Zahl von Akronymen. Neben den Zeolithen gibt es die AlPOs (Al-P-O-Systeme), die SAPOs (Si-Al-P-O-Systeme), die GaPOs (Ga-P-O-Systeme), die MAPOs (Metall-Al-P-O-Systeme), Ga-As-O-Systeme, Al-As-O-Systeme etc. Nahezu alle Kombinationen gemischter Oxide mit schweren Elementen aus der Bor- und der Stickstoffgruppe sind untersucht worden. Überraschenderweise gibt es bisher aber keine Berichte über Molekularsiebe im B-P-O- oder M-B-P-O-System ($M = \text{Metall}$). Dies ist um so erstaunlicher, als BPO_4 in industriellen Hydratisierungen und Dehydratisierungen, Alkylierungen, Oligomerisierungen und anderen Reaktionen als Katalysator eingesetzt^[1] und intensiv nach Möglichkeiten geforscht wird, dessen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu vergrößern^[2]. Außerdem wird seit längerem versucht, Bor in Molekularsieben und Zeolithen einzubauen, da schon geringe Mengen die Eigenschaften des Wirts enorm verbessern^[3]. Von einigen Ausnahmen abgesehen^[4] kann Bor nur in geringen Mengen – in der Regel weniger als ein Prozent – eingebaut werden^[3a, 5]. Die hier beschriebene Verbindung ist die erste einer neuen Klasse von Molekularsieben, den Metallborophosphaten (BPOs), mit offener Gerüststruktur, in denen Bor ein wesentlicher Bestandteil des Netzwerks ist.

Die Titelverbindung, BPO-1, wurde hydrothermal aus H_3BO_3 , H_3PO_4 , $[\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3]$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ hergestellt. Obwohl Fluor nicht in die Verbindung eingebaut wird (siehe *Experimentelles*), spielt es offensichtlich eine wichtige Rolle bei der Synthese. Versuche, die Verbindung sowohl ohne als auch durch Einsatz anderer Fluoridquellen herzustellen, waren nicht erfolgreich. Die Bedeutung von Fluoriden für die Bildung neuer Gerüststrukturen ist ausführlich beschrieben worden, obwohl die Wirkungsweise nicht detailliert geklärt ist^[6].

Die Struktur von BPO-1 wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt (siehe *Experimentelles*). Die Atomkoordinaten und einige ausgewählte Bindungslängen sind in den Tabellen 1 bzw. 2 aufgeführt. Die Struktur des tief purpurfarbenen BPO-1 lässt sich am besten als offene Gerüststruktur mit eindimensionalen Kanälen entlang der b -Achse der orthorhombischen Elementarzelle beschreiben (Abb. 1). Das Gerüst ist aus eckenverknüpften CoO_6 -Oktaedern sowie aus BO_4 - und PO_4 -Tetraedern aufgebaut. Mit Ausnahme von zwei Sauerstoffatomen gehören alle anderen zwei Polyeder gemeinsam an. Die Ausnahmen sind O13, das einen CoO_6 -Oktaeder und zwei BO_4 -Tetraeder verknüpft, und O12, welches nur einem PO_4 -Tetraeder angehört und Teil einer OH-Gruppe ist. Es gibt keine direkt miteinander verknüpfsten PO_4 -Tetraeder. Die beiden BO_4 -Tetraeder sind dagegen über das dreifach verbrückende Sauerstoffatom O13 eckenverknüpft. Die P-O-, Co-O- und B-O-Abstände liegen im erwarteten Bereich.

[*] Prof. S. C. Sevov

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Telefax: Int. + 219/631-6652
E-mail: ssevov@nd.edu

[**] Ich danke Dr. A. G. Lappin für hilfreiche Diskussionen und Dr. M. Shang für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome in BPO-1.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å 2] [a]
Co	0.1784(1)	0.1887(1)	0.4052(1)	0.007(1)
P1	0.4739(1)	0.2225(1)	0.4772(1)	0.008(1)
P2	-0.1002(1)	0.6718(1)	0.2473(1)	0.009(1)
P3	0.2807(1)	0.4343(1)	0.3663(1)	0.007(1)
B1	0.4577(4)	0.2635(3)	0.3475(2)	0.008(1)
B2	0.1427(4)	0.5909(3)	0.2948(2)	0.007(1)
O1	-0.1414(3)	-0.0239(2)	0.5990(1)	0.012(1)
O2	0.3231(3)	0.1794(2)	0.4779(1)	0.014(1)
O3	-0.0050(3)	-0.1960(2)	0.5300(1)	0.013(1)
O4	0.1980(3)	0.3594(2)	0.4103(1)	0.014(1)
O5	0.3847(3)	0.3636(2)	0.3255(1)	0.011(1)
O6	-0.0830(3)	0.7533(2)	0.3035(1)	0.013(1)
O7	0.5036(3)	-0.0767(2)	0.7386(1)	0.009(1)
O8	0.1765(3)	0.4811(2)	0.3155(2)	0.018(1)
O9	0.5714(3)	0.2789(2)	0.6832(1)	0.014(1)
O10	0.5119(3)	0.2813(2)	0.4126(1)	0.012(1)
O11	-0.2519(3)	0.6262(2)	0.2546(1)	0.014(1)
O12	0.5803(3)	0.1244(2)	0.4813(2)	0.019(1)
O13	0.3666(3)	0.1688(2)	0.3455(1)	0.007(1)
C1	0.3273(4)	0.0904(4)	0.6198(2)	0.023(1)
C2	0.2141(4)	0.0020(4)	0.6147(2)	0.018(1)
N1	0.1532(4)	0.0029(3)	0.5493(2)	0.019(1)
N2	0.3634(4)	0.1142(3)	0.6866(2)	0.020(1)

[a] U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in BPO-1.

Co-O1	2.049(3)	P2-O6	1.549(3)	B1-O10	1.467(5)
Co-O2	2.037(3)	P2-O7	1.544(2)	B1-O13	1.439(4)
Co-O4	2.100(3)	P2-O9	1.491(3)	B2-O7	1.486(4)
Co-O3	2.114(3)	P2-O11	1.532(3)	B2-O8	1.447(5)
Co-O9	2.137(3)	P3-O1	1.503(3)	B2-O11	1.491(4)
Co-O13	2.170(3)	P3-O4	1.511(3)	B2-O13	1.427(4)
P1-O2	1.506(3)	P3-O5	1.556(2)	C1-C2	1.517(6)
P1-O3	1.515(3)	P3-O8	1.550(3)	C1-N2	1.465(5)
P1-O10	1.569(3)	B1-O5	1.476(4)	C2-N1	1.478(5)
P1-O12	1.562(3)	B1-O6	1.494(4)		

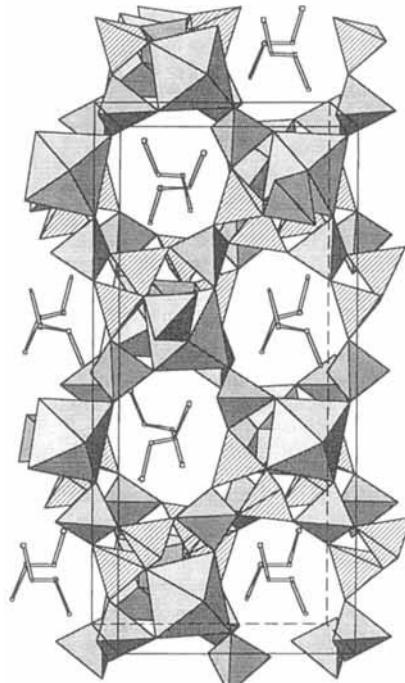


Abb. 1. Ansicht von BPO-1 ungefähr entlang der b -Achse mit vertikal ausgerichteter c -Achse (die Elementarzelle ist hervorgehoben). Liniierte Tetraeder sind BO_4^- , die übrigen PO_4 -Einheiten. Die Oktaeder entsprechen CoO_6 . Die Ethyleniaminomoleküle sind ohne Wasserstoffatome gezeigt.

Die Kanäle der Struktur werden aus acht eckenverknüpften Polyedern mit der folgenden Sequenz gebildet: $-PO_4-CO_6-$
 $PO_4-BO_4-PO_4-BO_4-PO_4-CO_6-$. Diese Kanäle sind nicht vollkommen gerade und rund, sondern eher wellenförmig und länglich (Abb. 1). Die kurze Achse der Öffnung ist etwa 5.2 Å lang, die lange ungefähr 7.6 Å (O-O-Abstände). Nahezu senkrecht zur Kanalrichtung orientierte Ethyldiaminmoleküle besetzen die Kanäle. Die N-N-Achsen sind entlang der langen Achse der Ellipse ausgerichtet. Die beiden C-N- und die C-C-Abstände weisen mit 1.465(5), 1.478(5) bzw. 1.517(6) Å erwartete Werte auf. Über Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen des Kanals werden die Moleküle auf ihren Positionen festgehalten (Abb. 2). Keine der C-, N- oder H-Atome sind fehlgeordnet.

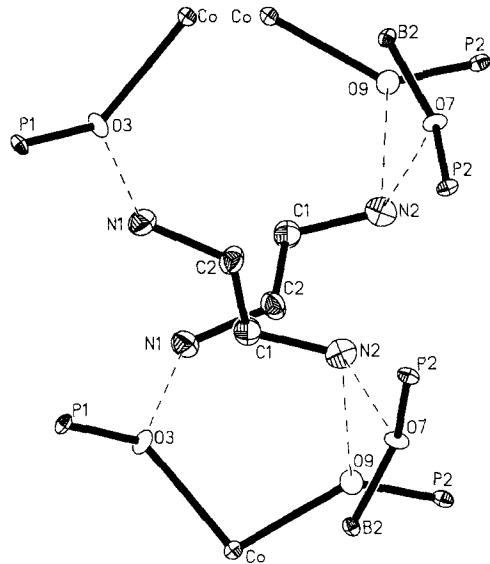


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit) symmetrisch äquivalenter Ethyldiaminmoleküle (ohne Wasserstoffatome) und deren Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) zu Sauerstoffatomen des Gerüsts.

Das Stickstoffatom N1 bildet mit einem seiner drei Wasserstoffatome eine Wasserstoffbrückenbindung ($d_{N1-O3} = 2.878(5)$ Å, $d_{H-O3} = 2.05$ Å, $\alpha_{N1-H-O3} = 168.4^\circ$), während das andere, N2, mit zwei seiner Wasserstoffatome an Wasserstoffbrücken beteiligt ist ($d_{N2-O7} = 2.892(4)$ Å, $d_{H-O7} = 2.06$ Å, $\alpha_{N2-H-O7} = 171.1^\circ$; $d_{N2-O9} = 2.802(5)$ Å, $d_{H-O9} = 1.91$ Å, $\alpha_{N2-H-O9} = 167.5^\circ$).

Das Sauerstoffatom der OH-Gruppe, O12, ist auch an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt. Der Abstand zu O4 beträgt nur 2.525(4) Å ($d_{H-O4} = 1.83$ Å, $\alpha_{O12-H-O4} = 170.3^\circ$). Die OH-Gruppe befindet sich ebenfalls innerhalb des Kanals, aber zwischen den Ethyldiaminmolekülen und bildet keine Wasserstoffbrückenbindungen zu diesen.

Beim Erhitzen im Vakuum ist die Verbindung bis ca. 500 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur wird sie amorph. Der Strukturwechsel ist wahrscheinlich mit dem Zerfall des Ethyldiamindikations bei dieser Temperatur und der damit einsetzenden Zersetzung der Gerüststruktur verbunden. Die amorphe Masse wurde weiter für einige Stunden auf 950 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde sie in einen Autoklaven gegeben und nach Zugabe von Wasser 4 Tage auf 180 °C erhitzt. Das Produkt dieser Reaktion (ohne organisches Templat) ist ein bekanntes Cobalthydrogenphosphat $Co_7P_6O_{20}(OH)_4$ ^[7], dessen Struktur aus dichtgepackten CoO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern besteht.

Es ist also möglich, molekularsiebartige Verbindungen zu synthetisieren, die in Analogie zu den AlPOs Gerüststrukturen

aus BO_4 - und PO_4 -Tetraedern (sowie CoO_6 -Oktaedern) aufweisen. Sehr wahrscheinlich ist es möglich, die organischen Templatte in ähnlichen Verbindungen zu entfernen und so freie Kanäle für katalytische Reaktionen zu erhalten. Die Anwesenheit von Bor in relativ hohen Konzentrationen sollte die Katalyseeigenschaften solcher Verbindungen verbessern.

Experimentelles

Synthese: BPO-1 wurde hydrothermal bei 180 °C während 5 Tagen und anschließendem Abkühlen im Ofen in einem aus nichtrostendem Stahl bestehenden und mit Teflon ausgekleideten Autoklaven synthetisiert. Die Synthesemischung bestand aus [Co(en)₃Cl₂ · 2H₂O, H₃BO₃, H₃PO₄ (85 %), BF₃ · CH₂CH₂NH₂ (alle Chemikalien von Aldrich) und Wasser in einem Molverhältnis von 0.25:1:1:45. Es bildeten sich sowohl stab- als auch keilförmige (große kugelartige Bereiche mit 3–5 mm Durchmesser), tief purpurfarbene Kristalle, die mit Wasser gewaschen wurden. Bei beiden Kristalltypen handelt es sich um die gleiche Verbindung (fast 100 % Ausbeute in bezug auf Co). Chemische Analysen (M-H-W-Laboratories) bestätigten den Ethyldiamingehalt (exp. C 5.07, H 2.52, N 6.30%; ber. C 5.40, H 2.49, N 6.30%) und das Fehlen von Fluor (Galbraith Laboratories) in der Verbindung (exp. F 0.27%; ber. für ein durch Fluor ersetzes Sauerstoffatom: F 4.2%).

Strukturbestimmung: Einige stabförmige Kristalle von BPO-1 wurden in kleinere Stücke geschnitten und mit Hilfe der Oszillations-Film-Technik auf Singularität geprüft. Ein Kristall (0.4 × 0.3 × 0.2 mm³) wurde zusätzlich mit Weissenberg-Aufnahmen der nullten und ersten Schicht untersucht. Diese ergaben die Laue-Gruppe *mmm*, die möglichen Raumgruppen und die angenäherte Elementarzelle. Zwei Octanten wurden bis $2\theta = 50^\circ$ bei 21 °C mit monochromatischer Mo_{Kα}-Strahlung auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer mit ω - 2θ -Scan gemessen. (Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und Verfeinerung sind in Tabelle 3 angeführt.) Die Kor-

Tabelle 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von BPO-1.

empirische Formel	$CoB_2P_3O_{12}(OH) \cdot C_2H_{10}N_2$
Formelgewicht	889.18
Kristallbeschreibung	stabförmig, transparent, intensiv purpurfarben
Raumgruppe, <i>Z</i>	<i>Pbca</i> (No. 61), 4
Gitterparameter	$a = 9.3501(5)$, $b = 12.2426(9)$, $c = 20.880(2)$ Å
Volumen	2390.1(3) Å ³
$\rho_{\text{ber.}}$	2.471 g cm ⁻³
$\mu(\text{Mo}_K)$	19.23 cm ⁻¹
Transmissionsrate	0.8536–0.9993
beobachtete Reflexe	4051
unabhängige Reflexe	2098 ($R = 0.02$)
Parameter	217
endgültiger <i>R</i> -Wert ($I \geq 2\sigma_I$)	$R_1 = 0.0442$ [a], $wR_2 = 0.1133$ [b]
endgültiger <i>R</i> -Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.0478$ [a], $wR_2 = 0.1211$ [b]
GOF	1.124 [c]
Extinktionskoeffizient	$3(4) \times 10^{-4}$
Restelektronendichte	+1.2/-0.8 e/Å ³ (1.35 bzw. 1.19 Å von Co)

[a] $R = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]^2]^{1/2}$

[c] goof = $\sum [(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (n-p)]^{1/2}$; $w = 1/[g^2 F_o^2 + (0.0875P)^2 + 4.7318P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

rekturen für Absorption, Lorentz- und Polarisationseffekte (SDP-Paket, Enraf-Nonius, 1985) erfolgten unter Verwendung des Mittelwertes von fünf, bei verschiedenen θ -Winkel gesammelten ψ -Scans. Der erhaltene Datensatz war nur mit der Raumgruppe *Pbca* konsistent. Anschließende Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit Hilfe des SHELTXL-Pakets durchgeführt. Die Co-, P- und die meisten O-Positionen wurden mit Direkten Methoden bestimmt. Sukzessive Kleinste-Fehlerquadrate-Anpassung und Differenz-Fourier-Synthesen lieferten die verbleibenden Nicht-Wasserstoffatome. O12 war nur einfach gebunden und wurde deshalb als Wasserstoffatom einer OH-Gruppe betrachtet. Zusätzlich mußten zehn weitere Wasserstoffatome für das Ethyldiamindikation lokalisiert werden. Elf in der anschließenden Differenz-Fourier-Synthese ermittelten Elektronendichten wiesen die für Wasserstoffatome typischen Abstände zu O, C und N auf und wurden entsprechend zugeordnet. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome (ohne Fixierung) mit isotropen Temperaturfaktoren, die die Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren und einem sekundären Extinktionskoeffizienten ergaben endgültige Werte für *R* und *wR* von 0.044 bzw. 0.113 (siehe Tabelle 1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405370 angefordert werden.

Eingegangen am 17. Juni 1996 [Z 9237]

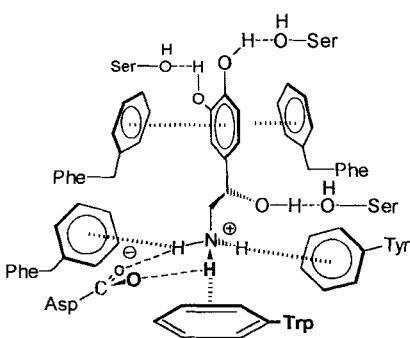
Stichworte: Borverbindungen · Cobaltverbindungen · Mikroporosität · Molekularsiebe · Strukturaufklärung

- [1] R. Tartarelli, M. Giorgini, A. Lucchesi, G. Stoppato, F. Moreli, *J. Catal.* **1970**, 17, 41; J. Haber, U. Szybalska, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, 72, 263; J. B. Moffat, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, 18, 199; S. S. Jewur, J. B. Moffat, *J. Catal.* **1979**, 57, 167; J. B. Moffat, A. Schmidtmeyer, *Appl. Catal.* **1986**, 28, 161; F. Nozaki, I. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 614; T. Sodesawa, I. Kimura, F. Nozaki, *ibid.* **1979**, 52, 2431; J. Morrey, J. M. Marinas, J. V. Sinisterra, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, 22, 175; A. Tada, H. Suzuki, Y. Imizu, *Chem. Lett.* **1987**, 423.
- [2] S. Sato, M. Hasegawa, T. Sodesawa, F. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 516; C. Kearny, J. B. Moffat, *J. Colloid. Interface Sci.* **1992**, 154, 8; H. L. Goltz, J. B. Moffat, *J. Catal.* **1971**, 22, 85.
- [3] a) B. Andersen, C. T. O'Connor, M. Kojima in *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 1193; S. I. Woo, J. K. Lee, S. B. Hong, Y. K. Park, Y. S. Uh, *ibid.*, S. 1095; G. Couderier, A. Auroux, J. C. Vedrine, R. D. Farlee, L. Abrams, R. D. Shannon, *J. Catal.* **1987**, 108, 1; C. T. W. Chu, C. D. Chang, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1569; G. Couderier, J. C. Vedrine, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1389; P. J. O'Malley, J. Dwyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 72; *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 97; b) S. I. Zones, L. T. Yuen, Y. Nakagawa, R. A. von Nordstrand, S. D. Toto in *Proc. 9th Int. Zeolite Conference* (Hrsg.: R. von Ballmoos et al.), Butterworth-Heinemann, Montreal, **1993**, S. 163.
- [4] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 724.
- [5] Q. Shilun, P. Wenqin, Y. Shangqing in *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 133; B. L. Meyers, S. R. Ely, N. A. Kutz, J. A. Kaduk, *J. Catal.* **1985**, 91, 352.
- [6] J. L. Guth, H. Kessler, P. Cailliet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin in *Proc. 9th Int. Zeolite Conference* (Hrsg.: R. von Ballmoos et al.), Butterworth-Heinemann, Montreal, **1993**, S. 215; J. Dwyer, J. Zhao, D. Rawlence, *ibid.*, S. 155.
- [7] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 1331.

Auf dem Weg zu synthetischen Adrenalinrezeptoren – starke Bindung von Aminoalkoholen durch Bisphosphonate **

Thomas Schrader*

Die Wirkungsweise von Adrenalinrezeptoren ist im letzten Jahrzehnt intensiv erforscht worden^[1], unter anderem, weil viele Arzneimittel als Agonisten oder Antagonisten für den β -Adrenalinrezeptor wirken, z. B. die bekannten β -Blocker^[2]. Schema 1 faßt den gegenwärtigen Erkenntnisstand über die Neurotransmitter-Bindung zusammen^[3]. Die Ammoniumfunktion wird durch elektrostatische und Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Aspartat-Carboxylatgruppe erkannt; gleichzeitig befinden sich die NH_3^+ -Protonen in der Nähe von drei elektronenreichen Arenen, die eine π -Kation-Stabilisierung ausüben. Die aliphatische und die Brenzcatechin-Hydroxygruppen sind jeweils an eine Serin-OH-Gruppe über eine Wasserstoffbrücke gebunden, während das Aren in einer tiefen Spalte eingebettet ist, wo es von zwei Phenylalanin-Benzolringen flankiert wird, so daß doppelte π -Stapelwechselwirkungen entstehen. Wir haben zur Nachahmung der natürlichen Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen benzylische Bisphosphonate entworfen, die starke Chelatbildner für die Alkylammoniumgruppe sein sollten (Schema 2). Der große Vorteil einer Phos-



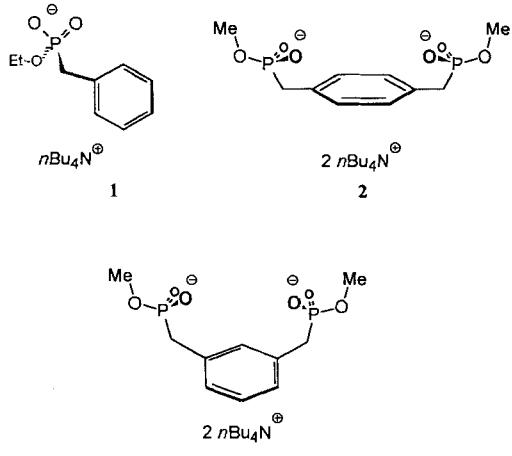
Schema 1. Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Noradrenalin und dem β -Adrenalinrezeptor.

* Dr. T. Schrader

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Telefax: Int. +211/8114788;
E-Mail: schrat@iris-oc2.oc2.uni-duesseldorf.de

** Ich danke Prof. H.-J. Schneider, Saarbrücken, für sein Programm zur Auswertung von 1:1-Komplexbildungen.

dungen mit einer Aspartat-Carboxylatgruppe erkannt; gleichzeitig befinden sich die NH_3^+ -Protonen in der Nähe von drei elektronenreichen Arenen, die eine π -Kation-Stabilisierung ausüben. Die aliphatische und die Brenzcatechin-Hydroxygruppen sind jeweils an eine Serin-OH-Gruppe über eine Wasserstoffbrücke gebunden, während das Aren in einer tiefen Spalte eingebettet ist, wo es von zwei Phenylalanin-Benzolringen flankiert wird, so daß doppelte π -Stapelwechselwirkungen entstehen. Wir haben zur Nachahmung der natürlichen Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen benzylische Bisphosphonate entworfen, die starke Chelatbildner für die Alkylammoniumgruppe sein sollten (Schema 2). Der große Vorteil einer Phos-



Schema 2. Phosphonat-Rezeptoren.

phonat- gegenüber einer Carboxylatgruppe ist nicht zuletzt deren viel niedriger pK_a -Wert (1.8 gegenüber 4.8), der bereits bei pH 7 zur vollständigen Dissoziation führt^[4]. Der Phosphonsäuremethylester kann außerdem leicht durch sterisch anspruchsvollere Alkoholmoleküle ersetzt werden, die eine laterale und möglicherweise chirale Erkennung des Substrats herbeiführen sollen. Kraftfeldrechnungen zeigen, daß bei der Annäherung eines primären Ammoniumions an ein *p*-Xylylenbisphosphonat nicht nur eine starke elektrostatische Anziehung entsteht, sondern auch eine nahezu ideale Anordnung von kurzen, linearen Wasserstoffbrücken gebildet werden kann (Abb. 1)^[5]. Darüber hinaus liegen die Ammoniumprotonen genau über dem aromatischen Ring in einer Entfernung von 3.5 Å, ideal für π -Kation-Wechselwirkungen^[6].

Sowohl im ^1H - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum äquimolarer Mischungen aus aliphatischen primären Ammoniumchloriden und den Rezeptoren **2** und **3** sind deutliche Komplexbildungs-induzierte Shifts (CIS) der Gast- und Wirtssignale erkennbar^[7].

Wir führten NMR-Titrationen von Benzylammoniumchlorid mit den Phosphonaten **1**–**3** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (DMSO = Dimethylsulfoxid) durch. Dabei wurde der CIS der α -Methylenprotonen gemessen und die Bindungskurven mit nichtlinearen Regressionsmethoden analysiert^[8]. Die berechneten Assoziationskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die K_a -Wer-

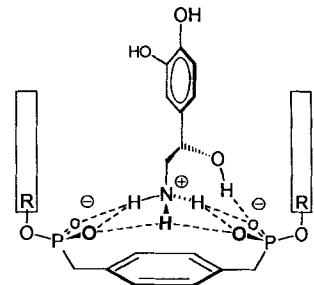


Abb. 1. Komplex von *p*-Xylylenbisphosphonaten mit Noradrenalin nach Kraftfeldrechnung^[5].