

- Morioka, T. Hayase, K. Choji, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 471–474; c) S. J. Li, Y. Z. Jiang, A. Q. Mi, G. S. Yang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 885–886; d) K. Soai, T. Shibata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1997**, *55*(11), 72–83.
- [12] Planar-chirale Heterocyclen als Liganden: a) P. I. Dosa, J. C. Ruble, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 444–445;  $\beta$ -Aminothiole als Liganden: b) J. Kang, J. W. Lee, J. I. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2009–2010; c) Y. Arai, N. Nagata, Y. Masaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 2243–2245; d) E. Rijnberg, N. J. Hovestad, A. W. Kleij, J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, M. D. Janssen, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 2847–2857;  $\beta$ -Aminothiocarboxylat als Ligand: e) M.-J. Jin, S.-J. Ahn, K.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8767–8770; Piperazine als chirale Liganden: f) S. Niwa, K. Soai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 2717–2272; g) T. Shono, N. Kise, E. Shirakawa, H. Matsumoto, E. Okazaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3063–3067; Oxazaborolidine als Liganden: h) N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5551–5554.
- [13] a) C. Rosini, L. Franzini, D. Pini, P. Salvadori, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 587–588; b) K. R. K. Prasad, N. N. Joshi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1957–1960.
- [14] a) H. Kitajima, K. Ito, Y. Aoki, T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 207–217; b) Q. S. Hu, W. S. Huang, D. Vitharana, X. F. Zhang, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12454–12464; c) W. S. Huang, Q. S. Hu, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1364–1365; d) Q. S. Hu, W. S. Huang, L. Pu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2798–2799.
- [15] a) C. Bolm, J. Muller, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4355–4362. [Zn(acac)<sub>2</sub>] (acac = Acetylacetone) hat z.B. eine trimere Struktur, während der Tri(3-phenylpyrazol-1-yl)borat-Komplex von Zink monomer vorliegt: b) M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. Eiss, R. C. Elder, *Nature* **1967**, *213*, 174; c) A. Kremer-Aach, W. Klau, R. Bell, A. Sterrath, H. Wunderlich, D. Mootz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1552–1563. Kürzlich berichteten Denmark et al. über die Deaggregation eines Sulfonamid-Zink-Komplexes mit N-Liganden: d) S. E. Denmark, S. P. O'Connor, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1162–1165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1149–1151.
- [16] P. G. Cozzi, A. Papa, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4613–4616.
- [17] Kürzlich wurde die IR-Thermographie zur qualitativen Analyse von katalytischen (asymmetrischen) Prozessen verwendet: bei der homogenen Katalyse: M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kuhling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792–2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2647–2650 (wir danken Prof. Dr. Manfred T. Reetz für eine Vorabmitteilung); bei der heterogenen Katalyse: G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1050–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *87*, 1042–1043; b) F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801–4803; c) D. E. Bergbreiter, *Chemtract: Org. Chem.* **1997**, *10*, 683–686; d) S. J. Tayler, J. P. Morken, *Science* **1998**, *280*, 267–270, zit. Lit. Die IR-Thermographie könnte in naher Zukunft auch zur quantitativen Analyse katalytischer asymmetrischer Prozesse angewendet werden.

## Imitation der Selektivität von Kaliumkanälen mit synthetischen, über Liganden miteinander verbundenen „ $\pi$ -Gleitschienen“\*\*

Maureen M. Tedesco, Bereket Ghebremariam, Naomi Sakai und Stefan Matile\*

Vor fast 50 Jahren haben Hodgkin und Huxley bewiesen, daß der Ursprung von Nervensignalen im selektiven Fluß von Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Ionen durch die Zellmembran liegt. Seither ist der Mechanismus der Ionenselektivität, besonders der für K<sup>+</sup>-Kanäle, eine faszinierende und zentrale Frage der Biowissenschaften geblieben.<sup>[1–3]</sup> Die klassische Auffassung von Amid-Sauerstoffatomen als selektiven Bindungsstellen für K<sup>+</sup>-Ionen wird gestützt durch Kristallstrukturanalysen und ortspezifische Mutagenese-Studien von K<sup>+</sup>-Kanalproteinen, bei denen an bindungsrelevanten Stellen einzelne Aminosäuren ausgetauscht wurden.<sup>[1]</sup> Neuerdings wird auch einem kontroversen Modell große Aufmerksamkeit gewidmet, das die Wechselwirkung der Kationen mit den  $\pi$ -Elektronen der zahlreichen aromatischen Aminosäurereste im Porenbereich der K<sup>+</sup>-Kanäle berücksichtigt.<sup>[2]</sup> Modellrechnungen an Benzol-Kation-Benzol-Komplexen in Wasser mit festen und besonders mit flexiblen Abständen zwischen den Benzolringen stützen dieses Modell in durchaus überzeugender Weise.<sup>[4]</sup> Daraufhin wurden geeignete synthetische Modelle entworfen.<sup>[5–7]</sup> Die damit durchgeführten Experimente bestätigten, wie bereits erwartet,<sup>[4]</sup> daß feste Aren-Aren-Abstände nur begrenzt von Nutzen sind. Dies war auch ein zusätzlicher Anreiz dafür, die Bedeutung flexibler, ringförmig angeordneter Arengruppen für die K<sup>+</sup>-Selektivität zu erforschen. Wir beschreiben hier das erste synthetische Modell eines ligandengesteuerten<sup>[8]</sup> K<sup>+</sup>-Kanals mit flexiblen Aren-Aren-Abständen.

Das Modell **1** für den Rezeptor an der Zelloberfläche besteht aus einer Liganden-Bindungsstelle, einem Spacer und einer membran durchdringenden, starren, stabförmigen „ $\pi$ -Gleitschiene“ (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Als Liganden-Bindungsstelle an der Außenseite wurde die Iminodiacetat(IDA)-Gruppe gewählt, da bekannterweise eine durch Cu<sup>2+</sup> vermittelte mehrfache Bindung von IDA an Polyhistidin (pHis) die Aggregation von IDA-Lipid-Konjugaten in Lipid-Doppelschichten induziert.<sup>[10]</sup> IDA wurde über einen hydrophilen Spacer an das eine Ende eines Septi(p-phenylens) gebunden. Diese starre, stabförmige Verbindung könnte als eine Anordnung von in Reihe geschalteten Bindungsstellen ( $\pi$ -Gleitschiene) für Kationen dienen.<sup>[11–13]</sup>

Entsprechend früheren Untersuchungen an anderen Oligo(p-phenylenen)<sup>[11, 13]</sup> wurde mit spinmarkierten Lipiden

[\*] Prof. S. Matile, M. M. Tedesco, B. Ghebremariam, N. Sakai  
Department of Chemistry, Georgetown University  
Washington, DC 20057-1227 (USA)  
Fax: (+1) 202-687-6209  
E-mail: matiles@gusun.georgetown.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von den NIH (GM56147), von den Stiftern des Petroleum Research Fund, der von der American Chemical Society verwaltet wird, von der Research Corporation (Research Innovation Award), vom Suntory Institute for Bioorganic Research (SUNBOR Grant) und von der Georgetown University. B.G. ist ein Fulbright-Stipendiat.

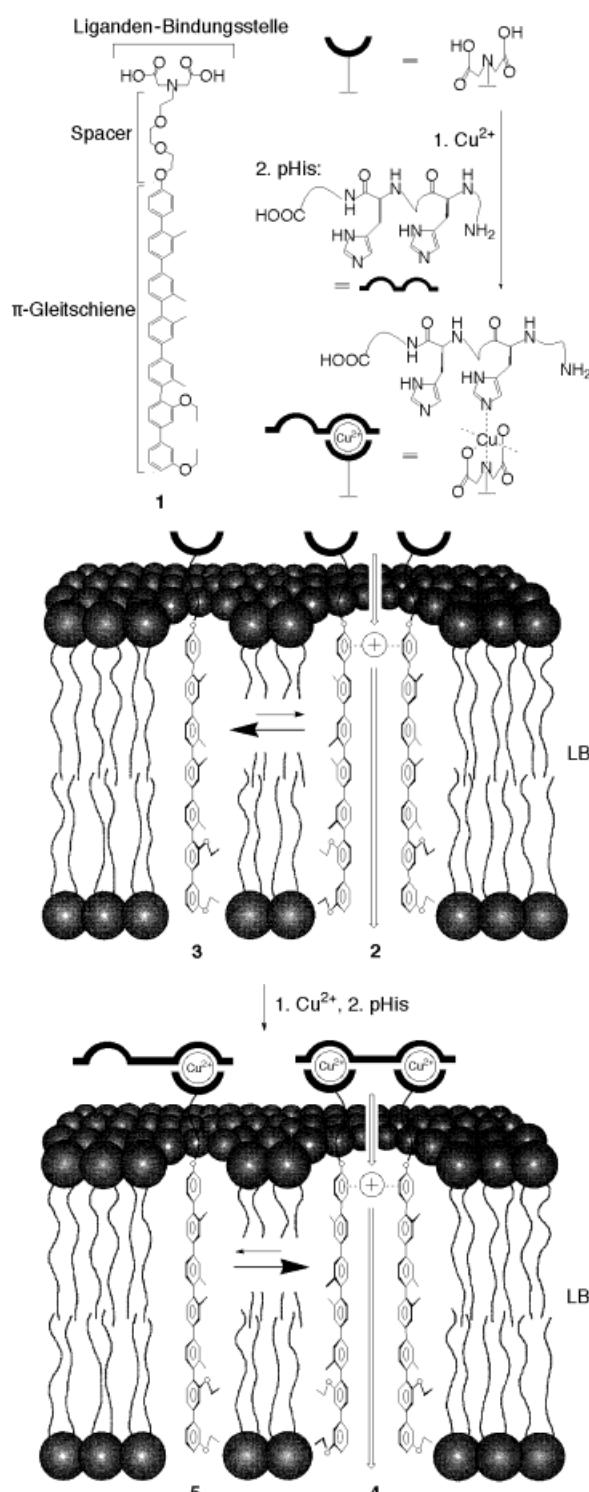


Abbildung 1. Struktur und aktive Überstrukturen des Rezeptormodells **1**. Es sind jeweils nur zwei Oligophenylen eines Aggregats gezeigt;  $\oplus$  steht für ein an mehrere Arene gebundenes Kation,  $\rightarrow$  gibt die Richtung des Kationenflusses während des Kation/Proton-Austausches an (siehe Abbildung 3). Die Struktur von pHis (mittleres Verhältnis His/Polymer = 104) ist vereinfacht dargestellt. LB = Lipid-Doppelschicht.

untersucht, wie der starre, stabförmige Fluorophor **1** an Lipiddoppelschichten bindet und sich ausrichtet. Die Fluoreszenz einer Lösung des Heptamers **1** ( $5 \mu\text{M}$ ) wird – relativ zur Emissionsintensität von **1** bei  $380 \text{ nm}$  in nichtmarkierten

EYPC-SUVs<sup>[14]</sup> – sowohl durch **5** als auch durch 12-DOXYL-PC markierte Vesikel jeweils zu etwa 35 % gelöscht.<sup>[14]</sup> Diese trotz unterschiedlich lokalisierter Spinmarkierungen sehr ähnlichen Löscheffekte sprechen dafür, daß das Rezeptormodell die Membran durchdringt, wie dies in Abbildung 1 dargestellt ist.

Das membrangebundene Rezeptormodell **1** weist im Circulardichroismus(CD)-Spektrum bei  $305 \text{ nm}$  einen negativen Cotton-Effekt (CE) und bei ca.  $260 \text{ nm}$  einen breiten, positiven CE in der Mitte des rotverschobenen Absorptionsmaximums bei  $285 \text{ nm}$  auf (Abbildung 2, Spektrum a und g).

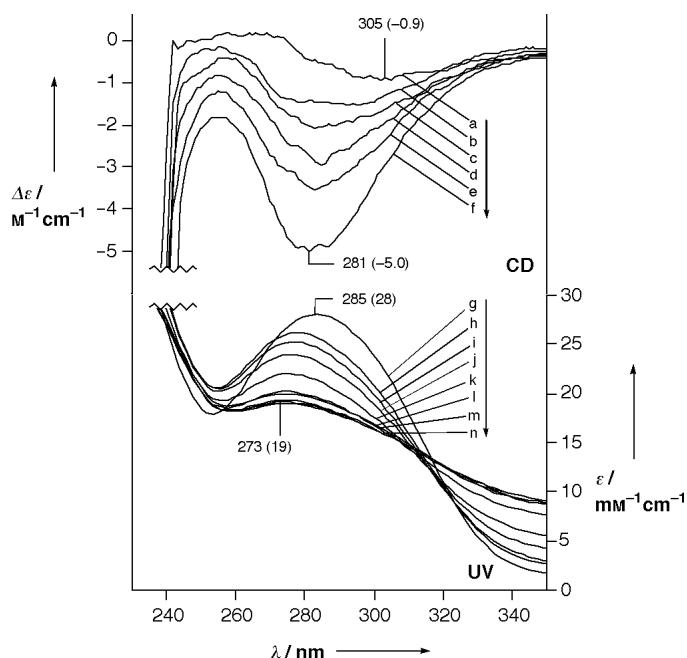


Abbildung 2. Repräsentative Circulardichroismus- und Absorptionsspektren von Lösungen des Rezeptormodells **1** ( $40 \mu\text{M}$ ) mit  $\text{CuCl}_2$  ( $60 \mu\text{M}$ ) in Gegenwart von EYPC-SUVs<sup>[14]</sup> und von pHis in unterschiedlichen Konzentrationen (in nm): a) 0, b) 80, c) 100, d) 120, e) 140, f) 160, g) 0, h) 80, i) 100, j) 120, k) 140, l) 160, m) 180, n) 200, 220 und 240.

Die CD-Absorption ( $\Delta\epsilon$ ) ist abhängig von der Konzentration des Oligophenylen. Der feststellbare induzierte CE resultiert damit aus einer intermolekularen Exciton-Kopplung in einem ligandenfreien Assoziat **2**.<sup>[15]</sup> Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß noch zusätzliche, membrangebundene Rezeptormodelle **3** vorliegen.

Erhöht man die Konzentration des mehrwertigen Liganden pHis, so führt dies zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums und zu einer starken Zunahme des bathochromen CE. Änderungen der breiten, positiven CE-Bande unterhalb  $275 \text{ nm}$  werden durch Beiträge von pHis und durch Lichtstreuung an den Vesikeln überdeckt (Abbildung 2). Diese spektroskopischen Veränderungen sind abhängig von der Konzentration des Rezeptors und vom Ligand/Rezeptor-Verhältnis. Sie traten aber weder mit dem einwertigen Liganden Imidazol noch in Abwesenheit von  $\text{CuCl}_2$  auf. Dies steht im Einklang mit der Bildung von durch Liganden induzierten, membran durchdringenden, hochge-

ordneten „H“-Aggregaten, wenn nicht sogar von Aggregaten einzelner chiraler „Windmühlen“-Einheiten.<sup>[16]</sup>

In welchem Ausmaß der Ligand-Rezeptor-Komplex **4** für den Ionentransport aktiv ist, wurde bei einer hohen externen K<sup>+</sup>- und hohen internen H<sup>+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Konzentrationen mit EYPC-SUVs<sup>[14]</sup> gemessen, in denen der pH-sensitive Fluorophor 8-Hydroxypyren-1,3,6-trisulfonsäure (HPTS) eingeschlossen war (Abbildung 3B). Unter diesen Bedingungen

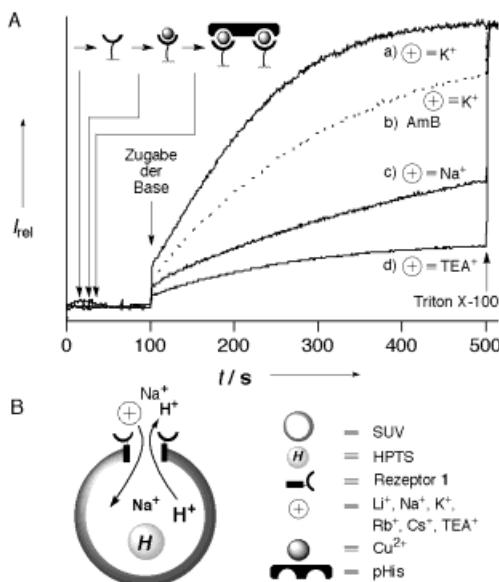


Abbildung 3. A) Typischer Kurvenverlauf für den Kation/Proton-Austausch mit dem Ligand-Rezeptor-Komplex **4** ( $2.5 \mu\text{M}$  **1**,  $10 \mu\text{M}$  CuCl<sub>2</sub>, ca.  $0.2 \mu\text{M}$  pHis) und verschiedenen extravesikulären Salzen MCl: a) M = K<sup>+</sup>, b) AmB ( $2.5 \mu\text{M}$ ) mit extravesikulärem K<sup>+</sup> ohne Cu-pHis, c) M = Na<sup>+</sup>, d) M = TEA. Der pH-Wert im Innern der Vesikel wurde über folgendes Verhältnis bestimmt [ $I_t = I_a$  ( $\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$ )]/ $I_b$  ( $\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex} = 405 \text{ nm}$ )] und normiert [ $(I_t - I_0)/(I_\infty - I_0)$ ]. B) Schematische Darstellung des Transportexperiments.

ist die Ionentransportaktivität des Komplexes **4** (d.h. die Schnelligkeit, mit der sich der pH-Wert im Innern des Vesikels ändert) ähnlich dem des K<sup>+</sup>-Kanals, den das fungizide Polypeptid Amphotericin B (AmB) bildet (Abbildung 3A, Kurven a und b).<sup>[17]</sup> Ersetzt man externes K<sup>+</sup> durch Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> oder Na<sup>+</sup> in gleicher Konzentration, so mißt man um bis zu 3.1fach geringere Geschwindigkeiten der pH-Wert-Änderung (Abbildung 3A, Kurven a und c). Diese Transportselektivität für K<sup>+</sup> gegenüber Na<sup>+</sup> zählt mit zu den höchsten, die man bisher an synthetischen Modellen gemessen hat.<sup>[5, 18]</sup>

Die Selektivitätsreihe beim transmembranen Ionentransport mit dem Supramolekül **4** entspricht einer Eisenman-Reihe IV mit einer „Lithium-Anomalie“ und ähnelt den Permeabilitätsverhältnissen der K<sup>+</sup>-Kanalproteine (Abbildung 4, ■, □, ●).<sup>[19]</sup> Die Selektivität für das Supramolekül **2** ohne Ligand ist geringer als die für **4** und entspricht in ihrer Reihenfolge einer Eisenman-Sequenz III, was auf schwächere Wechselwirkungen zwischen Ion und Bindungsstelle hinweist (Abbildung 4, ○). Die höhere Feldstärke des Supramoleküls **4** im Verhältnis zu der des ligandenfreien Rezeptors **2** deutet klar auf eine durch den Liganden induzierte Ausrichtung der π-Gleitschienen hin, bei der in Reihe geschaltete ringförmige

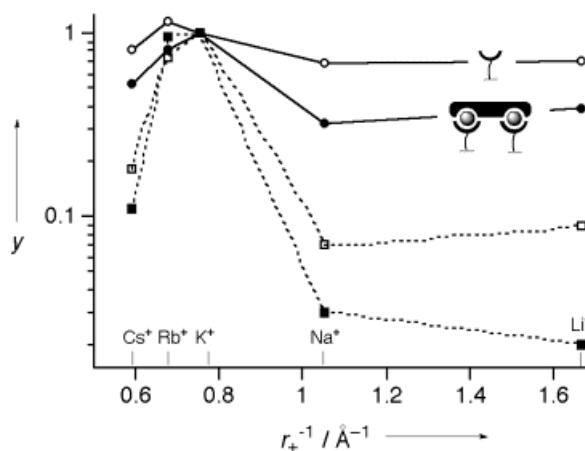


Abbildung 4. Muster der Selektivitäten  $y$  zweier K<sup>+</sup>-Kanäle und der Modellverbindung **1**. Logarithmisches Diagramm der Selektivität  $y$  (y-axis, 0.1 to 1) gegen den reziproken Kationenradius ( $r_+^{-1} / \text{\AA}^{-1}$ , x-axis, 0.6 to 1.6). Legende: (□) verzögterer K<sup>+</sup>-Strom, Helix-Neuronen; (■) verzögterer K<sup>+</sup>-Strom, Skelettmuskel; (●) membrangebundener Ligand-Rezeptor-Komplex **4**; (○) membrangebundener Rezeptor **2** ohne Ligand.

Kationen-Bindungsstellen gebildet werden, was auch in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten steht (Abbildung 2).

Extern zugesetzte Tetraethylammonium(TEA<sup>+</sup>)-Ionen inhibieren den von **4** vermittelten Ionentransport durch die Membran (Abbildung 3A, Kurve d). TEA<sup>+</sup> blockiert K<sup>+</sup>-Kanäle hochwirksam, was man darauf zurückführt, daß es an eine ringsförmig angeordnete Vierereinheit von Arenen in der ionenleitenden Pore bindet.<sup>[1]</sup> TEA<sup>+</sup> blockiert damit den von **4** vermittelten Ionentransport, was zusätzlich darauf hindeutet, daß die festgestellte Ionenselektivität höchstwahrscheinlich daher röhrt, daß sich mit der Anbindung des Liganden die Arene so ausrichten, daß in Reihe geschaltete Bindungsstellen entstehen.

Der Ionentransport durch Membranen über π-Gleitschienen, die sich durch Bindung eines Liganden passend ausrichten, verläuft damit mit einer den K<sup>+</sup>-Kanälen entsprechenden Selektivität und läßt sich auch mit einem üblichen K<sup>+</sup>-Kanal-Blocker inhibieren. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß flexible, „dynamische“ Anordnungen von Arenen tatsächlich zur Selektivität von K<sup>+</sup>-Kanälen beitragen.

### Experimentelles

EYPC-SUVs wurden wie bereits beschrieben hergestellt,<sup>[11]</sup> jedoch mit Phosphatpuffer (10 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 6.4, 100 mM NaCl (negative Kontrolle: 100 mM LiCl), 0.1 mM HPTS). Für ein Transportexperiment wurden 1750 μL MCl-Puffer (10 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 6.4, 100 mM MCl, M = Cs, Rb, K, Na, Li oder TEA) in eine thermostasierte Fluoreszenzszelle gegeben und 50 μL der EYPC-SUVs-Stammlösung (10 mM) zugefügt. Dann wurden zu dieser Suspension unter Rühren 20 μL einer 250 μM Lösung von **1** in DMSO/THF (positive Kontrolle: 250 μM AmB, negative Kontrolle: DMSO/THF), 20 μL einer 1 mM Lösung von CuCl<sub>2</sub> (für AmB/2: MCl-Puffer), 200 μL des MCl-Puffers mit ca. 2 μM pHis (Sigma, für AmB/2: MCl-Puffer) und 20 μL 0.5 M NaOH nacheinander zugegeben. Üblicherweise wurden 400 Sekunden nach der Zugabe der Lauge 50 μL einer 10proz. Lösung von Triton X-100 zugegeben, um den pH-Gradienten vollständig aufzuheben (resultierender pH-Wert: 7.4). Relative Transportleistungsfähigkeiten wurden aus den Konstanten der Anfangsgeschwindigkeiten im Verhältnis zu der bei Zusatz von K<sup>+</sup>-Ionen

( $k = 1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) berechnet (Abbildung 4). CD- und UV-Messungen und Experimente zur Fluoreszenzlösung wurden wie bereits beschrieben durchgeführt.<sup>[11]</sup>

Eingegangen am 29. Mai,  
veränderte Fassung am 25. September 1998 [Z11921]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 540–543

**Stichwörter:** Ionenkanäle • Kalium • Ligandeneffekte • Membranen • Proteinmimetika • Supramolekulare Chemie

- [1] D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, *280*, 69.
- [2] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163.
- [3] C. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1092.
- [4] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708.
- [5] Y. Tanaka, Y. Kobuke, M. Sokabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 693.
- [6] P. Schmitt, P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. D. Sheen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1840.
- [7] N. Kimizuka, T. Wakiyama, A. Yanagi, S. Shinkai, T. Kunitake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3681.
- [8] T. M. Fyles, B. Zeng, *Chem. Commun.* **1996**, 2295.
- [9] Die Synthese von **1** ist beschrieben in: B. Ghebremariam, S. Matile, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5335.
- [10] K. M. Maloney, D. R. Shnek, D. Y. Sasaki, F. H. Arnold, *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 185, zit. Lit.
- [11] L. A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12142.
- [12] N. Sakai, K. C. Brennan, L. A. Weiss, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8726.
- [13] C. Ni, S. Matile, *Chem. Commun.* **1998**, 755.
- [14] DOXYL = 2,2-disubstituiertes 4,4-Dimethyl-3-oxazolidinylxoyl, freies Radikal; EYPC-SUVs = kleine unilamellare Vesikel aus Hühnereigelb-Phosphatidylcholin; 5-DOXYL-PC = 1-Palmitoyl-2-(5-DOXYL-stearoyl)-sn-glycero-3-phosphocholin; 12-DOXYL-PC = 1-Palmitoyl-2-(12-DOXYL-stearoyl)-sn-glycero-3-phosphocholin.
- [15] K. Nakanishi, N. Berova in *Circular dichroism – principles and applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, **1994**, S. 361.
- [16] a) X. Song, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9144; b) X. Song, C. Geiger, U. Leinhos, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10340; c) D. G. Whitten, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 502.
- [17] a) S. C. Hartsel, S. K. Benz, R. P. Peterson, B. S. Whyte, *Biochemistry* **1991**, *30*, 77; b) J. Bolard, P. Legrand, F. Heitz, B. Cybulski, *Biochemistry* **1991**, *30*, 5707.
- [18] G. W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 425.
- [19] G. Eisenman, R. Horn, *J. Membrane Biol.* **1983**, *76*, 197.

## Einfacher Zugang zu löslichen Polyanionen – Stabilisierung der eindimensionalen Kette $_{\infty}^1[\text{K}_4\text{Sn}_9]$ mit [18]Krone-6 in $[\text{K}_4\text{Sn}_9(\text{[18]krone-6})_3] \cdot \text{Ethylendiamin}^{**}$

Thomas F. Fässler\* und Rudolf Hoffmann

*Professor Ernst Otto Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet*

Die Reduktion von Metallsalzen ist ein wichtiger Weg zur Herstellung von Element-Nanopartikeln. Während Syntheserouten für große Übergangsmetallcluster gut ausgearbeitet sind,<sup>[1]</sup> ist vergleichsweise wenig über analoge Zugänge zu Hauptgruppenelement-Clustern bekannt.<sup>[2]</sup> Ein generelles Problem bei der Herstellung von Nanopartikeln ist die breite Verteilung der Teilchengröße.<sup>[3]</sup> Kleine, geladene Hauptgruppenelement-Cluster einheitlicher Größe lassen sich dagegen sehr gezielt herstellen, und in jüngster Zeit erlebte die Chemie homoatomarer Cluster mit Elementen der Gruppe 14 durch die Synthese und die strukturelle Charakterisierung der Phasen  $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{A}_4\text{Ge}_9$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$ ),<sup>[5, 6]</sup>  $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ ,<sup>[5]</sup> und  $\text{K}_4\text{Pb}_9$ ,<sup>[7]</sup> einen neuen Aufschwung. Die kristallinen Verbindungen, die aus den Elementen bei mehreren hundert Grad hergestellt werden, sind Zintl-Phasen mit diskreten neutronomigen  $\text{E}_9^{4-}$ -Clustern. Im Falle der 12:17-Phasen enthalten sie zusätzlich tetraedrische  $\text{E}_4^{4-}$ -Einheiten. Die Kristallstrukturen der entsprechenden Phasen  $\text{A}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{A}_{12}\text{Sn}_{17}$  ( $\text{A} = \text{Alkalimetall}$ ) konnten bisher aufgrund schlechter Kristallqualität nicht aufgeklärt werden.<sup>[6]</sup> Obwohl in Lösung neutronomige Cluster schon vor über 100 Jahren beobachtet wurden<sup>[8]</sup> und ein derartiges Anion bereits 1976 erstmals strukturell charakterisiert wurde,<sup>[9]</sup> gelang die Isolierung von wohldefinierten Produkten aus Lösung nur in kleinen Mengen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über lösliche homoatomare Zintl-Ionen<sup>[10]</sup> berichten wir im folgenden über einen neuen, sehr einfachen und effizienten Zugang zu homoatomaren Polyanionen aus den Elementen bei niedrigen Temperaturen.

Wir fanden, daß sich in dem bei  $40^\circ\text{C}$  flüssigen Kronenether [18]Krone-6<sup>[11]</sup> die Alkalimetalle K, Rb und Cs lösen. Die tiefblaue Farbe der Schmelze weist auf die Bildung eines Alkalids oder Elektrids hin. Nach Zugabe eines Elements der Gruppe 14 bis 16 kann die Reaktion am Verschwinden der blauen Farbe verfolgt werden. Zur Kristallisation der entstandenen Produkte wird dem Reaktionsgemisch etwas Lösungsmittel zugesetzt. Bisher konnten wir mit diesem Verfahren die Elemente C (als  $\text{C}_{60}$ ), Sn, Pb, As, Sb, Bi und Te umsetzen. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen belegen das Vorliegen der Anionen  $\text{C}_{60}^{3-}$ ,<sup>[12a]</sup>  $\text{Sn}_9^{4-}$ ,  $\text{Pb}_9^{4-}$ ,  $\text{As}_7^{3-}$ ,  $\text{Sb}_7^{3-}$  und  $\text{Te}_4^{2-}$ .<sup>[12b]</sup> Für As, Sb<sup>[13]</sup> und Te<sup>[14]</sup> war die Bildung von größeren homoatomaren Polyanionen in Lösung aus den Elementen und die Isolierung in kristalliner Form bekannt. Für Sn und Pb wurden kristalline Produkte jedoch nur durch

[\*] Priv.-Doz. Dr. T. F. Fässler, R. Hoffmann  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1149  
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.