

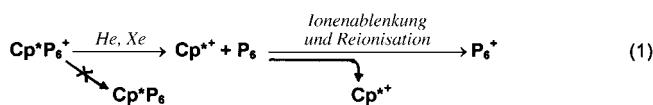
Kleine neutrale P_n -Moleküle

Otto J. Scherer*

Zu den stabilen und gut untersuchten Elementmodifikationen des Phosphors zählen neben dem „Grundkörper“ des weißen, tetraedrischen P_4 die sich daraus bei der Thermolyse bildenden Modifikationen des schwarzen Phosphors (Doppelebenen aus P_6 -Ringen in der Sesselform), des violetten oder Hittorfischen Phosphors ($P_2\text{-}P_8\text{-}P_2\text{-}P_9$ -Wiederholungseinheiten bilden Fünfringröhren, die – vereinfacht beschrieben – wie Holzstapel kreuzweise zueinander angeordnet sind)^[1] sowie des roten Phosphors, dessen bislang umstrittene Struktur erst kürzlich von Häser et al.^[2] theoretisch vorhergesagt ($P_{10}\text{-}P_2$ -Wiederholungseinheiten) und als helicale $P_{10}\text{-}P_2$ -Stränge, eingebettet in eine Matrix aus CuI-Schichten, von Pfitzner et al.^[3] im $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ strukturell nachgewiesen wurde.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die kleinen Moleküle P_3 , P_4 , P_5 und P_6 in Form neutraler Spezies experimentell zu charakterisieren. Den Arbeitsgruppen Schwarz (Berlin) und Jutzi (Bielefeld) ist soeben mit dem Nachweis von neutralem P_6 in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie^[4] ein bahnbrechendes Experiment gelückt.^[5]

Ausgehend vom kristallstrukturanalytisch charakterisierten P_6 -Benzvalen-Derivat Cp^*P_6 ^[6] (Cp^* = σ -gebundenes C_5Me_5), dessen EI-Massenspektrum neben dem Molekülion Cp^*P_6^+ und Cp^{*+} als intensitätsstärkste Fragmente ergibt, findet man mit der Neutralfragment-Reionisations-Technik (N_iR), einer Variante des NR-Verfahrens, gemäß Gleichung (1) P_6^+ sowie P_n^+ ($n = 1\text{--}5$) in folgender Intensitätsabfolge: $P_4^+ \gg P_3^+ > P_2^+ \approx P_6^+ \gg P_5^+ \approx P^+$.



Umfangreiche theoretische Untersuchungen^[7] ergeben für die fünf P_6 -Isomere (Abbildung 1) folgende Stabilitätsreihenfolge:^[7a] (a) > (b) > (c) > (d) ≫ (e). Aufgrund dieses Befundes sowie des P_6 -Benzvalengerüstes von Cp^*P_6 schlagen die Autoren für das in der Gasphase nachgewiesene, neutrale P_6 -Molekül eine Benzvalenstruktur ((a) in Abbildung 1) vor.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-4676
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

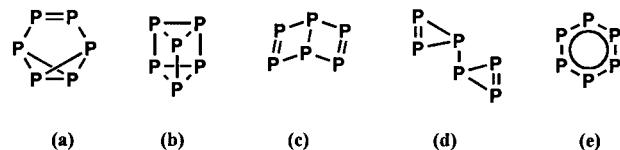
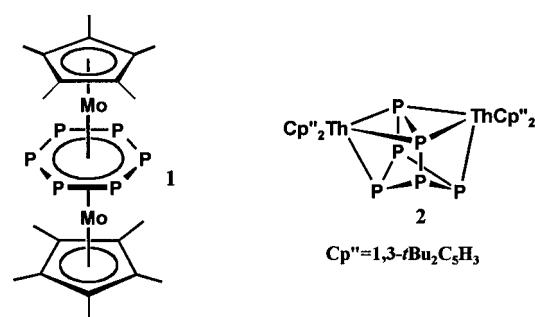


Abbildung 1. Die zu den fünf $(\text{CH})_6$ -Valenzisomeren (Isolobalbeziehung: $\text{P} \leftrightarrow \text{CH}$) des Benzols iso(valenz)elektronischen P_6 -Isomere. P_6 -Benzvalen (a), P_6 -Prisman (b), P_6 -Dewar-Benzol (c), P_6 -Bicyclopropenyl (d) und P_6 -Benzol (e).

Als Faustregel gilt, dass neutrale und geladene P_n -Moleküle umso stabiler sind, je weniger Doppelbindungen das Molekül enthält und je größer n ist. Die geringfügig größere Stabilität von P_6 -Benzvalen gegenüber P_6 -Prisman (Abbildung 1) ergibt sich, wenn zusätzlich Spannungs- und Resonanzenergien berücksichtigt werden.^[7b]

Um instabile Moleküle charakterisieren zu können, kann man sich zum einen der Matrixtechnik, zum anderen der komplexchemischen Stabilisierung bedienen; ebenfalls möglich ist in bestimmten Fällen eine kinetische Stabilisierung mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Substituenten. Anschauliche Beispiele aus der metallorganischen Chemie des Phosphors sind die Verbindungen **1** und **2**, deren P_6 -Ligand im Molybdän-Triplecker-Sandwichkomplex **1** das Allphosphor-Analogon des Benzols als Mitteldeck enthält,^[8a,b] während im Thorium-Zweikernkomplex **2** einfache kantengeöffnetes P_6 -Benzvalen realisiert ist.^[8c]



Neutrales P_5 konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Von den berechneten Strukturalternativen (Abbildung 2) stellt das mit einem P-Atom überbrückte P_4 -Butterfly-Gerüst (f) (vgl. dazu P_6 -Benzvalen, (a) in Abbildung 1) die stabilste P_5 -Struktur dar, gefolgt von (g) (leicht verzerrter planarer P_5 -Ring) und den nahezu energiegleichen Strukturen des unverzerrten P_5 -Ringes (h) sowie des quadratisch-pyramidalen P_5 (j).^[7a]

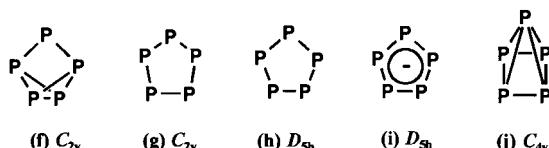
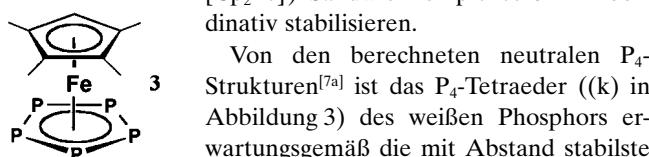


Abbildung 2. Berechnete Geometrien (f), (g), (h) und (j) des neutralen P_5 sowie planares, aromatisches *cyclo-P₅* (i).

Geht man beim P_5^- durch Einführung einer negativen Ladung vom 25 VE-Radikal zum 26 VE-Anion über (i) in Abbildung 2), dann lässt sich, wie Baudler et al.^[9a] zeigen konnten, das Allphosphor-Analogon des Cyclopentadienid-Ions ($cyclo-P_5^- \hat{=} cyclo\ C_5H_5^-$) in Form der Salze MP_5 ($M = Li, Na$) in Lösung herstellen und charakterisieren; $cyclo-P_5^-$ ist fast so aromatisch wie das $C_5H_5^-$ -Analogon.^[10] Wie beim P_6 -Benzol (siehe Komplex **1**) lässt sich auch hier das 6π -Elektronensystem des $cyclo-P_5^-$ in Form des ungewöhnlich stabilen (vgl. dazu das iso(valenz)elektronische Ferrocen, $[Cp_2Fe]$) Sandwichkomplexes **3**^[9b,a] koor-



Von den berechneten neutralen P_4 -Strukturen^[7a] ist das P_4 -Tetraeder ((k) in Abbildung 3) des weißen Phosphors erwartungsgemäß die mit Abstand stabilste Form. Ihr folgen die P_4 -Dachform (Schmetterlingform) (l) und das P_4 -Rechteck (m). Besonders instabil ist eine P_4 -Zickzack-Kette, bestehend aus zwei schwach gebundenen P_2 -Einheiten.

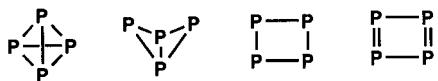
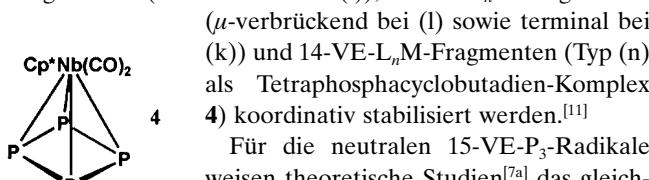


Abbildung 3. Berechnete Geometrien (k)–(m) des neutralen P_4 sowie planares Tetraphosphacyclobutadien (n).

Sämtliche in Abbildung 3 gezeigten P_4 -Strukturalternativen können in Form von Komplexen mit 17-VE-L_nM-Fragmenten (2 × terminal bei (I)), 16-VE-L_nM-Fragmenten



Für die neutralen 15-VE- P_3 -Radikale weisen theoretische Studien^[7a] das gleichschenklige P_3 -Dreieck ((o) in Abbildung 4) gegenüber dem gleichseitigen (p) als etwas stabiler aus. Deutlich instabiler ist die lineare Anordnung (q).

Das gleichseitige P_3 -Dreieck (p) konnte sowohl in Tripel-deckerkomplexen $[L\cdots M(P_2)ML\cdots]^{n+}$ als auch in Triphosphaphosphazenkäpfen (4).

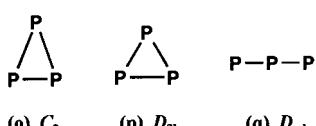


Abbildung 4. Berechnete Geometrien (o)–(q) des neutralen P_2 -Radikals.

metallatetrahedranen $[L_nMP_3]$ mit einem 15-VE-L_nM-Fragment stabilisiert werden.^[12] In mehrkernigen Komplexen liegen gewinkelte P₃-Liganden vor.^[11]

Erwärmt man weißen Phosphor, P_4 , auf $1000 - 1500^\circ C$, dann findet man ausschließlich das Gleichgewicht $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ und keinen Hinweis auf andere P_n -Spezies.^[13] P_2 , $:P \equiv P:$, ein in der Gasphase und theoretisch^[7] gut charakterisiertes Molekül, weist wie das dazu iso(valenz)elektronische und isolobale Acetylen, $H-C\equiv C-H$, vielfältige Ligandeneigenschaften auf.^[11]

Die Ausbaufähigkeit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie zum Nachweis für neue neutrale P_n -Allotope wird vor allem von der Verfügbarkeit geeigneter P_n -Edukte mit leicht abspaltbaren Substituenten oder Ligan- den abhängen – eine neue Herausforderung für die präpara- tive Phosphorchemie. Ein lohnendes Ziel könnte neben $P_5^{[9a,b]}$ (vorausgesetzt, man findet geeignete Vorstufen) auch P_8 -Cunean sein, das Rechnungen^[7, 14] zufolge das stabilste P_8 -Isomer ist. Als nahezu ubiquitärer P_8 -Baustein ist es Struk- turteil des Hittorfischen Phosphors, wird diskutiert bei den Clustern P_{25}^+ , P_{33}^+ , P_{41}^+ und P_{49}^+ , deren P_n^+ -Gerüste mögli- cherweise aus nP_8 -Cunean-Bausteinen ($n=3-6$) mit jeweils zusätzlicher P-Haube bestehen,^[14] und konnte als zweifach kantengeöffnetes P_8 -Cunean auch komplexchemisch stabili- siert werden.^[15] Geht man von den kleinen zu den größeren neutralen P_n -Molekülen über, dann stellt P_{20} , das Allphos- phoranalogon des Paletteschen $(CH)_{20}$ -Dodekaeders (ein Platonischer Körper mit 12 Fünfecken, 20 Ecken und 30 Kanten) eine Phosphormodifikation dar, nach der zu suchen keine Utopie sein sollte, zumal die Theorie voraussagt, dass P_{20} energetisch nur geringfügig über $5 \times P_4$ liegt.^[16, 7d]

- [1] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 125–135.
 - [2] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 258–286.
 - [3] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1784–1786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1647–1649.
 - [4] C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 91–104.
 - [5] D. Schröder, H. Schwarz, M. Wulf, H. Sievers, P. Jutzi, M. Reiher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3723–3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3513–3515.
 - [6] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 628–629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 600–601.
 - [7] a) R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6710–6721; b) D. S. Warren, B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5378–5385; c) R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2687–2689; d) M. Häser, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9551–9559; e) P. Ballone, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4941–4946; f) M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 3703–3711.
 - [8] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351–352; b) P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1399–1401; c) O. J. Scherer, B. Werner, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 562–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 553–554.
 - [9] a) M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 280–281; b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59.
 - [10] a) E. J. P. Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694–3698; b) A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413–4420.
 - [11] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762.

- [12] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338–351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330–343.
 [13] H. Bock, H. Müller, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4365–4368.
 [14] M. D. Chen, J. T. Li, R. B. Huang, L. S. Zheng, C. T. Au, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 439–445.
 [15] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3052–3060; M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721–724.
 [16] C.-H. Hu, M. Shen, H. F. Schaefer III, *Theor. Chim. Acta* **1994**, *88*, 29–33.

Molekular geprägte Polymere mit einem Gedächtnis für kleine Moleküle, Proteine oder Kristalle**

Börje Sellergren*

Einleitung

Molekulare Erkennung gibt es bei biologischen Prozessen wie der Immunantwort, den Liganden-Rezeptor-Wechselwirkungen und der Enzymkatalyse. Dass biologische Wirtsmoleküle eine spezifische, starke Bindung zu einer bestimmten molekularen Struktur eingehen können, ist wesentlich für biologische Abläufe. Beispiele hierfür sind die Empfindlichkeit der Immunantwort,^[1] bei der Antikörper als Reaktion auf sehr kleine Mengen an fremdem Antigen gebildet werden, oder die Energieeinsparung durch Enzyme, die den Übergangszustand der zu katalysierenden Reaktion stabilisieren können.^[2]

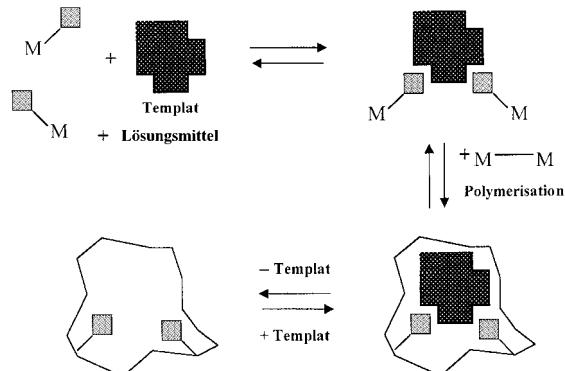
Chemiker hoffen, mit biologischen Modellen diese Eigenschaften für die verschiedensten Anwendungen nachzubilden.^[3–5] So könnten z. B. stabile Strukturerkennungselemente, die eine starke und selektive Bindung zu Molekülen bilden können, als strapazierfähige, empfindliche Methode in der Spurenanalyse von Verbindungen in Matrices eingesetzt werden. Andere Möglichkeiten für den Einsatz solcher Strukturerkennungselemente sind das Abtrennen unerwünschter Verbindungen aus der Nahrung oder aus Körperflüssigkeiten, eine gezielte Freisetzung von Arzneimitteln oder eine bei der industriellen Herstellung von Feinchemikalien notwendige präparative Trennung.

Strapazierfähige Strukturelemente zur molekularen Erkennung mit einer den Antikörpern ähnlichen Fähigkeit, Moleküle oder andere Strukturen zu binden und zu unterscheiden, lassen sich heute mit molekularen Imprinting-Techniken synthetisieren.^[6, 7] Dabei werden in Gegenwart von Templaten (z. B. kleinen Molekülen, Biomakromolekülen, Mikroorganismen oder ganzen Kristallen) quervernetzte Polymere hergestellt (Schema 1).

[*] Dr. B. Sellergren

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
 Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz
 Fax: (+49) 6131-39-22710
 E-mail: borje@ak-unger.chemie.uni-mainz.de

[**] Der Autor dankt Dr. Andrew Hall und Dr. Gunter Büchel für linguistische Ratschläge.



Schema 1. Imprinting vernetzter Polymere mit verschiedenen Templaten. Als Templat können kleine Moleküle, Proteine und sogar ganze Zellen oder anorganische Kristalle dienen.

Funktionelle Monomere können während der Synthese das Templat kovalent oder nichtkovalent an das Monomer oder an das wachsende Polymer binden und nach der Entfernung des Templatums die sich in der Folge einstellenden Wechselwirkungen bilden (Tabelle 1). Wenn man das Templat aus dem entstandenen Polymer entfernt, entsteht eine Struktur, die komplementär zum Templat oder einer analogen Struktur ist. Dieses einfache, attraktive Konzept fasziniert nun schon seit mehr als 50 Jahren.^[8] Chemiker aus verschiedenen Disziplinen bei ihrer Suche nach Lösungen für spezielle Probleme. Gleichwohl sind die Fortschritte bisher gering, und echte, kommerziell verwertbare Anwendungen stehen noch aus.

Im Hinblick auf einige neuere, verheißungsvolle Entwicklungen könnte sich dies aber jetzt vielleicht ändern. Kombinatorische Methoden zur schnellen Parallelsynthese und Untersuchung großer Substanzgruppen verheißen beispielsweise eine wesentlich schnellere Entwicklung neuer Strukturelemente zur molekularen Erkennung.^[9, 10] Darüber hinaus erhielt man durch geschicktes Design von Verbindungselementen, die die funktionellen Gruppen der Bindungsstellen in solchem Abstand positionieren, dass eine nachfolgende Neu-anbindung über elektrostatische Wechselwirkungen möglich