

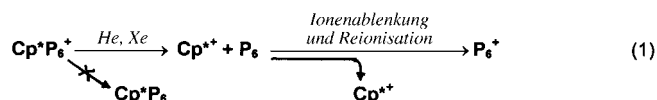
## Kleine neutrale P<sub>n</sub>-Moleküle

Otto J. Scherer\*

Zu den stabilen und gut untersuchten Elementmodifikationen des Phosphors zählen neben dem „Grundkörper“ des weißen, tetraedrischen P<sub>4</sub> die sich daraus bei der Thermolyse bildenden Modifikationen des schwarzen Phosphors (Doppelschichten aus P<sub>6</sub>-Ringen in der Sesselform), des violetten oder Hittorfschen Phosphors (P<sub>2</sub>-P<sub>8</sub>-P<sub>2</sub>-P<sub>9</sub>-Wiederholungseinheiten bilden Fünfringröhren, die – vereinfacht beschrieben – wie Holzstapel kreuzweise zueinander angeordnet sind)<sup>[1]</sup> sowie des roten Phosphors, dessen bislang umstrittene Struktur erst kürzlich von Häser et al.<sup>[2]</sup> theoretisch vorhergesagt (P<sub>10</sub>-P<sub>2</sub>-Wiederholungseinheiten) und als helicale P<sub>10</sub>-P<sub>2</sub>-Stränge, eingebettet in eine Matrix aus CuI-Schichten, von Pfitzner et al.<sup>[3]</sup> im (CuI)<sub>3</sub>P<sub>12</sub> strukturell nachgewiesen wurde.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die kleinen Moleküle P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub> und P<sub>6</sub> in Form neutraler Spezies experimentell zu charakterisieren. Den Arbeitsgruppen Schwarz (Berlin) und Jutzi (Bielefeld) ist soeben mit dem Nachweis von neutralem P<sub>6</sub> in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie<sup>[4]</sup> ein bahnbrechendes Experiment gelungen.<sup>[5]</sup>

Ausgehend vom kristallstrukturanalytisch charakterisierten P<sub>6</sub>-Benzvalen-Derivat Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>[6]</sup> (Cp<sup>\*</sup> = σ-gebundenes C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), dessen EI-Massenspektrum neben dem Molekülion Cp<sup>\*</sup>P<sub>6</sub><sup>+</sup> und Cp<sup>+</sup> als intensivitätsstärkste Fragmente ergibt, findet man mit der Neutralfragment-Reionisations-Technik (N<sub>i</sub>R), einer Variante des NR-Verfahrens, gemäß Gleichung (1) P<sub>6</sub><sup>+</sup> sowie P<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1–5) in folgender Intensitätsabfolge: P<sub>4</sub><sup>+</sup> ≫ P<sub>3</sub><sup>+</sup> > P<sub>2</sub><sup>+</sup> ≈ P<sub>6</sub><sup>+</sup> ≫ P<sub>5</sub><sup>+</sup> ≈ P<sup>+</sup>.



Umfangreiche theoretische Untersuchungen<sup>[7]</sup> ergeben für die fünf P<sub>6</sub>-Isomere (Abbildung 1) folgende Stabilitätsreihenfolge:<sup>[7a]</sup> (a) > (b) > (c) > (d) ≫ (e). Aufgrund dieses Befundes sowie des P<sub>6</sub>-Benzvalengerüsts von Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>P<sub>6</sub> schlagen die Autoren für das in der Gasphase nachgewiesene, neutrale P<sub>6</sub>-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

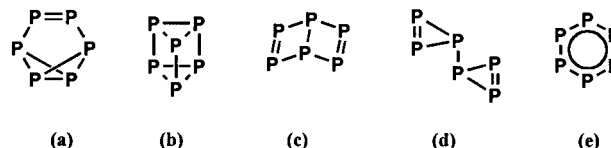
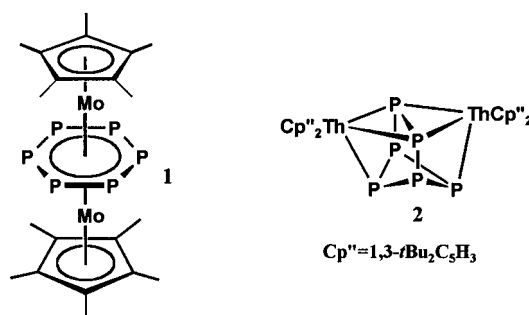


Abbildung 1. Die zu den fünf (CH)<sub>6</sub>-Valenzisomeren (Isolobalbeziehung: P ↔ CH) des Benzols iso(valenz)elektronischen P<sub>6</sub>-Isomere. P<sub>6</sub>-Benzvalen (a), P<sub>6</sub>-Prisman (b), P<sub>6</sub>-Dewar-Benzol (c), P<sub>6</sub>-Bicyclopropenyl (d) und P<sub>6</sub>-Benzol (e).

Als Faustregel gilt, dass neutrale und geladene P<sub>n</sub>-Moleküle umso stabiler sind, je weniger Doppelbindungen das Molekül enthält und je größer n ist. Die geringfügig größere Stabilität von P<sub>6</sub>-Benzvalen gegenüber P<sub>6</sub>-Prisman (Abbildung 1) ergibt sich, wenn zusätzlich Spannungs- und Resonanzenergien berücksichtigt werden.<sup>[7b]</sup>

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<sub>6</sub>-Ligand im Molybdän-Tripeldecker-Sandwichkomplex **1** das Allphosphor-Analogon des Benzols als Mitteldeck enthält,<sup>[8a,b]</sup> während im Thorium-Zweikernkomplex **2** einfach kantengeöffnetes P<sub>6</sub>-Benzvalen realisiert ist.<sup>[8c]</sup>



Neutrales P<sub>5</sub> konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Von den berechneten Strukturalternativen (Abbildung 2) stellt das mit einem P-Atom überbrückte P<sub>4</sub>-Butterfly-Gerüst (f) (vgl. dazu P<sub>6</sub>-Benzvalen, (a) in Abbildung 1) die stabilste P<sub>5</sub>-Struktur dar, gefolgt von (g) (leicht verzerrter planarer P<sub>5</sub>-Ring) und den nahezu energiegelichen Strukturen des unverzerrten P<sub>5</sub>-Ringes (h) sowie des quadratisch-pyramidalen P<sub>5</sub> (j).<sup>[7a]</sup>

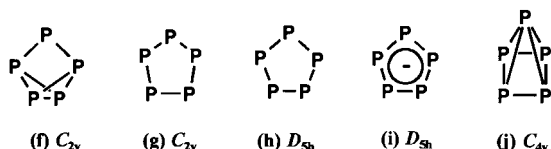
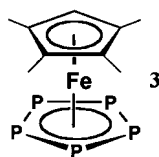


Abbildung 2. Berechnete Geometrien (f), (g), (h) und (j) des neutralen  $P_5$  sowie planares, aromatisches  $cyclo-P_5^-$  (i).

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.<sup>[9a]</sup> zeigen konnten, das Allphosphor-Analogon des Cyclopentadienid-Ions ( $cyclo-P_5^- \triangleq cyclo\ C_5H_5^-$ ) 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.<sup>[10]</sup> Wie beim  $P_6$ -Benzol (siehe Komplex **1**) lässt sich auch hier das  $6\pi$ -Elektronensystem des  $cyclo-P_5^-$  in Form des ungewöhnlich stabilen (vgl. dazu das iso(valenz)elektronische Ferrocen,  $[Cp_2Fe]$ ) Sandwichkomplexes **3**<sup>[9b,a]</sup> koordinativ stabilisieren.



Von den berechneten neutralen  $P_4$ -Strukturen<sup>[7a]</sup> 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.

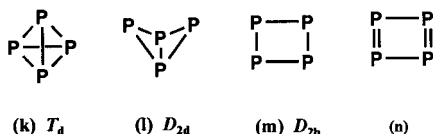
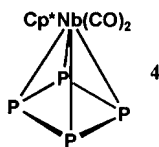


Abbildung 3. Berechnete Geometrien (k)–(m) des neutralen  $P_4$  sowie planares Tetraphosphacyclobutadien (n).

Sämtliche in Abbildung 3 gezeigten  $P_4$ -Strukturalternativen können in Form von Komplexen mit 17-VE- $L_nM$ -Fragmenten ( $2 \times$  terminal bei (l)), 16-VE- $L_nM$ -Fragmenten ( $\mu$ -verbrückend bei (l) sowie terminal bei (k)) und 14-VE- $L_nM$ -Fragmenten (Typ (n) als Tetraphosphacyclobutadien-Komplex **4**) koordinativ stabilisiert werden.<sup>[11]</sup>



Für die neutralen 15-VE- $P_3$ -Radikale weisen theoretische Studien<sup>[7a]</sup> 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  $[L_nM(P_3)ML_n]^{n+}$  als auch in Triphospha-

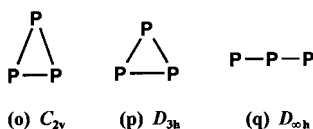


Abbildung 4. Berechnete Geometrien (o)–(q) des neutralen  $P_3$ -Radikals.

metallatetrahedranen  $[L_nMP_3]$  mit einem 15-VE- $L_nM$ -Fragment stabilisiert werden.<sup>[12]</sup> In mehrkernigen Komplexen liegen gewinkelte  $P_3$ -Liganden vor.<sup>[11]</sup>

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

Die Ausbaufähigkeit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie zum Nachweis für neue neutrale  $P_n$ -Allotrope wird vor allem von der Verfügbarkeit geeigneter  $P_n$ -Edukte mit leicht abspaltbaren Substituenten oder Liganden abhängen – eine neue Herausforderung für die präparative Phosphorchemie. Ein lohnendes Ziel könnte neben  $P_5$ <sup>[9a,b]</sup> (vorausgesetzt, man findet geeignete Vorstufen) auch  $P_8$ -Cunean sein, das Rechnungen<sup>[7, 14]</sup> zufolge das stabilste  $P_8$ -Isomer ist. Als nahezu ubiquitärer  $P_8$ -Baustein ist es Strukturteil des Hittorfschen Phosphors, wird diskutiert bei den Clustern  $P_{25}^+$ ,  $P_{33}^+$ ,  $P_{41}^+$  und  $P_{49}^+$ , deren  $P_n^+$ -Gerüste möglicherweise aus  $nP_8$ -Cunean-Bausteinen ( $n = 3–6$ ) mit jeweils zusätzlicher P-Haube bestehen,<sup>[14]</sup> und konnte als zweifach kantengeöffnetes  $P_8$ -Cunean auch komplexchemisch stabilisiert werden.<sup>[15]</sup> Geht man von den kleinen zu den größeren neutralen  $P_n$ -Molekülen über, dann stellt  $P_{20}$ , das Allphosphoranalogon des Paquetteschen  $(CH)_{20}$ -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.<sup>[16, 7d]</sup>

- [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. Akpogloglou, 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\*\*

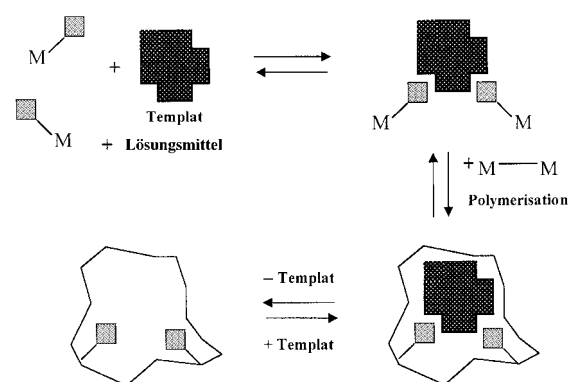
Börje Sellergren\*

### Einleitung

Molekulare Erkennung gibt es bei biologischen Prozessen wie der Immunantwort, den Liganden-Rezeptor-Wechselwirkungen und der Enzymkatalyse. Dass biologische Wirtmoleküle eine spezifische, starke Bindung zu einer bestimmten molekularen Struktur eingehen können, ist wesentlich für biologische Abläufe. Beispiele hierfür sind die Empfindlichkeit der Immunantwort,<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup>

Chemiker hoffen, mit biologischen Modellen diese Eigenschaften für die verschiedensten Anwendungen nachzubilden.<sup>[3–5]</sup> 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.<sup>[6, 7]</sup> Dabei werden in Gegenwart von Templaten (z. B. kleinen Molekülen, Biomakromolekülen, Mikroorganismen oder ganzen Kristallen) quervernetzte Polymere hergestellt (Schema 1).



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

Funktionelle Monomere können während der Synthese das Template kovalent oder nichtkovalent an das Monomer oder an das wachsende Polymer binden und nach der Entfernung des Templates die sich in der Folge einstellenden Wechselwirkungen bilden (Tabelle 1). Wenn man das Template aus dem entstandenen Polymer entfernt, entsteht eine Struktur, die komplementär zum Template oder einer analogen Struktur ist. Dieses einfache, attraktive Konzept fasziniert nun schon seit mehr als 50 Jahren<sup>[8]</sup> 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.<sup>[9, 10]</sup> Darüber hinaus erhielt man durch geschicktes Design von Verbindungselementen, die die funktionellen Gruppen der Bindungsstellen in solchem Abstand positionieren, dass eine nachfolgende Neuanbindung über elektrostatische Wechselwirkungen möglich

[\*] 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.