

- [28] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes ESR*, Cambridge University Press, Cambridge, **1986**.
- [29] F. Bensebaa, B. Xiang, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10258.
- [30] M. M. Khaled, R. T. Carlin, P. C. Trulove, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3465.
- [31] S. S. Eaton, A. Kee, R. Konda, G. R. Eaton, P. C. Trulove, R. T. Carlin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6910.
- [32] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *11*, 155.
- [33] P. L. Boulas, R. Subramanian, M. T. Jones, K. M. Kadish, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *11*, 239.
- [34] Y. L. Hwang, C. C. Yang, K. C. Hwang, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 7971.
- [35] Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer MPMS5S der Firma Quantum Design in einem Magnetfeld der Stärke 2T mit einer frisch hergestellten Probe aus zerkleinerten Einkristallen (Einwaage 30 mg) durchgeführt. Als Probenhalter diente ein Suprasilröhren mit 4 mm Durchmesser, dessen Signal experimentell korrigiert wurde. Die Parameter  $C$  (Curie-Konstante),  $\theta$  (Curie-Temperatur) und  $\chi_0$  (temperaturunabhängiger Anteil der magnetische Suszeptibilität) wurden durch Anpassen entsprechend der Formel  $\chi_m = C/(T - \theta) + \chi_0$  im oberen Temperaturbereich ermittelt. Bei drei mikrokristallinen Proben aus unterschiedlichen Ansätzen liegen die Werte für  $C$ ,  $\theta$  und  $\chi_0$  im Bereich von 0.373 bis 0.402 emu Kmol $^{-1}$ ,  $-3.3^\circ$  bis  $-4.3^\circ$  bzw.  $200 \times 10^{-6}$  bis  $670 \times 10^{-6}$  emu mol $^{-1}$ .
- [36] S. Pekker, L. Forró, L. Mihály, A. Jánossy, *J. Solid State Commun.* **1994**, *90*, 349.
- [37] P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi, L. Forró, *Nature* **1994**, *370*, 636.
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotube*, Academic Press, New York, **1996**.
- [39] P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6265.
- [40] P. Bhayappa, P. Paul, J. Stinchcombe, D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11004.
- [41] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. Spahr, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 692.
- [42] P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5145.
- [43] K. Himmel, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3437.
- [44] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580.

## P<sub>6</sub>-Manganocen und P<sub>3</sub>-Cymantren: Konsequenzen des Einbaus von Phosphor- atomen in Mn-koordinierende Cyclopentadienyl-Liganden\*\*

Timothy Clark, Achim Elvers, Frank W. Heinemann,  
Matthias Hennemann, Matthias Zeller und  
Ulrich Zenneck\*

Professor Karl-Heinz Thiele zum 70. Geburtstag gewidmet

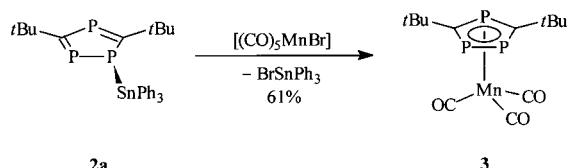
Das phosphorreiche Cyclopentadienyl-Analogen 3,5-Di-(*tert*-butyl)-1,2,4-triphospholyl **1** kann entweder aus *tert*-Butylphosphphaalkin an einem Übergangsmetall aufgebaut werden<sup>[1]</sup> oder als Triphospholyl-Anion **1**<sup>-</sup> auf Metallkationen übertragen werden.<sup>[2]</sup> Auf beiden Wegen werden Sandwichkomplexe mit diesem Liganden jedoch meist nur in geringen Ausbeuten erhalten, sodass wir 1-Triorganylstannylo-3,5-di-(*tert*-butyl)-1,2,4-triphosphole **2** als alternative Agentien zur Übertragung von **1** hergestellt haben.<sup>[3]</sup> Da erste orientierende Umsetzungsversuche von **2** mit Cobalt(i)- und Zinn(ii)-Verbindungen sehr erfolgreich verliefen, haben wir eine systematische Studie zur Eignung von **2** als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Sandwich- und Halbsandwichkomplexen mit **1** als Liganden begonnen. Ziel des Projektes ist es, die Grenzen der Anwendbarkeit einfacher Analogiebetrachtungen zwischen phosphororganischer und organischer Chemie wie der P-C-Schrägbeziehung<sup>[4]</sup> oder der Isolobal аналогie<sup>[5]</sup> für die  $\pi$ -Ligandeneigenschaften von ungesättigten P-Heterocyclen experimentell zu eruieren und theoretisch nachzuholzen. Grundsätzlich sollten in den Heterocyclen C-R-Fragmente und Phosphoratome frei austauschbar sein, ohne die Eigenschaften der betrachteten Substanzen grundsätzlich zu verändern.<sup>[4]</sup> Wir sehen die Analogie zwischen Phosphor und Kohlenstoff immer dann als nicht mehr gegeben an, wenn sich formal analoge Stoffe wesentlich in ihren Reaktivitäten, spektroskopischen Eigenschaften oder räumlichen Strukturen unterscheiden.

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften von Mangankomplexen mit **1** als Liganden. Wir interessieren uns für diese Substanzklasse, da wir uns insbesondere von den ESR-Spektren der paramagnetischen Oligophosphamanganocene direkte Informationen über das oder die einfach besetzten Molekülorbitale (SOMOs) versprechen. Die ESR-Parameter sollten Auskunft über den Grad der Verwandtschaft verschiedener Manganocenderivate geben können.

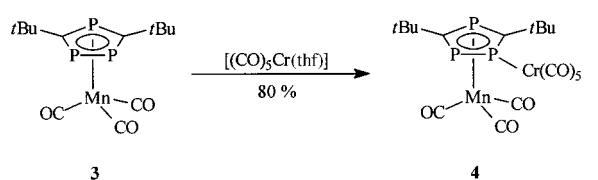
[\*] Prof. Dr. U. Zenneck, Dr. A. Elvers, Dr. F. W. Heinemann, M. Zeller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7367  
E-mail: zenneck@chemie.uni-erlangen.de  
Priv.-Doz. Dr. T. Clark, M. Hennemann  
Computer-Chemie-Centrum der Universität  
Nägelsbachstraße 25, 91054 Erlangen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A.E., M.H. und M.Z. danken dem DFG-Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ an der Universität Kaiserslautern und M.Z. der Studienstiftung des Deutschen Volkes für Stipendien.

Setzt man beispielsweise das Triphenylstannylytriphosphol **2a** mit  $[(CO)_5MnBr]$  um, erhält man das Triphosphacymantren **3** in guter Ausbeute.<sup>[6]</sup> Wie andere Triphosphoholykomplexe<sup>[7]</sup> lässt sich auch **3** wegen seiner freien Elektronenpaare als  $\sigma$ -Ligand einsetzen. Setzt man es mit  $[(CO)_5Cr(thf)]$  um, erhält man den MnCr-Zweikernkomplex **4** in ebenfalls guter



Ausbeute. Für die Synthese des Hexaphosphamanganocen-Derivats **5** erwies sich  $MnCl_2$  als ungeeignet. Das besser lösliche  $[Mn(N(SiMe_3)_2)_2]$  lässt sich jedoch mit dem Trimethylstannylytriphosphol **2b** zu **5** umsetzen.



Die Triphosphacymantrenderivate sind diamagnetisch und zeigen beim Vergleich mit ihrer Stammverbindung keine unerwarteten Eigenschaften. So weisen beispielsweise die IR-Spektren von Cymantren und **3** je zwei v(CO)-Banden auf, die sich um maximal  $17\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden.<sup>[8]</sup>

Von **5** konnte eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> angefertigt werden (Abbildung 1), die das Hexaphosphamanganocen zunächst ebenfalls in eine Reihe mit anderen Hexaphosphametallocenen stellt.<sup>[10]</sup>

Bei der Kristallisation von **5** tritt eine spontane Racematspaltung der wegen der gegeneinander verdrehten Liganden axialchiralen Substanz auf. Der Interplanarwinkel der beiden Fünfringe beträgt  $171.0(2)^\circ$  und der Abstand der Ringmitten vom Zentralmetall liegt mit  $171\text{ pm}$  zwischen denen der analogen Eisen- und Chrom-Verbindungen.<sup>[10]</sup> Eine SQUID-Messung ergab, dass es sich bei **5** um eine Low-spin-Verbindung handelt.<sup>[11]</sup> Die ESR-Spektren von **5** in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung (Abbildung 2) sind im Vergleich zu denen der Manganocenderivate mit rein carbacyclischen Liganden<sup>[12]</sup> sehr viel besser aufgelöst und zeigen die Charakteristika axialsymmetrischer  $g$ - und  $a(^{55}\text{Mn})$ -Hyperfeintensoren, die mit einem Grundzustand  $^2\text{A}$  verknüpft sein sollten.<sup>[13]</sup> Da die Symmetrie der  $\pi$ -Ligandorbitale von **1**

$X = N(SiMe_3)_2$

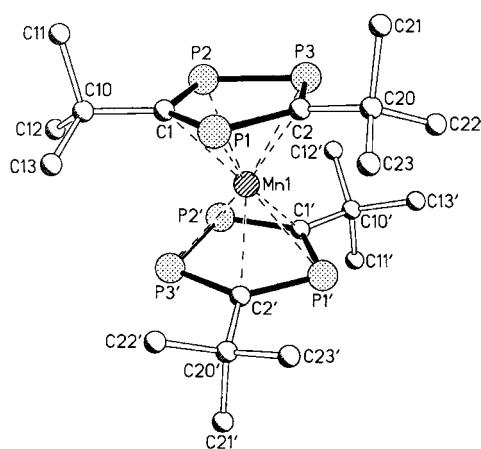
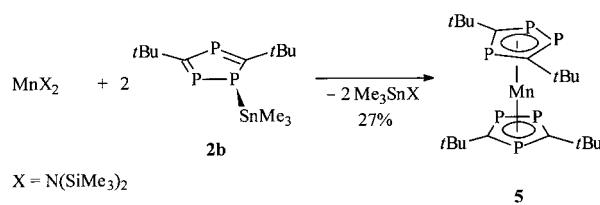


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

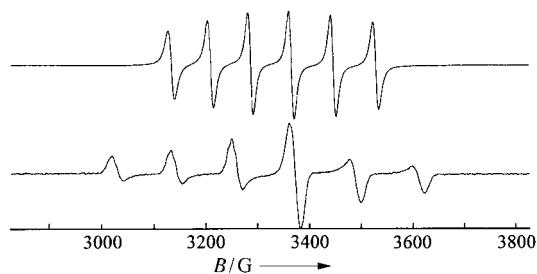


Abbildung 2. ESR-Spektren von **5** in *n*-Hexan in flüssiger Phase bei  $293\text{ K}$  (oben) und in glasartig erstarrter Phase bei  $100\text{ K}$  (unten). ESR-Parameter siehe Experimentelles.

wegen der P-Atome keine entarteten Grenzorbitale für den Komplex **5** zulässt, ist eine exakte Axialsymmetrie für das SOMO auszuschließen. Experimentell konnte jedoch keine Aufspaltung der Tensorkomponenten  $g_\perp$  und  $A_\perp(^{55}\text{Mn})$  nachgewiesen werden und es fehlt die Hyperfeinstruktur der Phosphor- oder Wasserstoffkerne. Dieses deutet auf einen geringen Spinanteil an den Liganden hin. Die geringe Linienbreite der Spektren, die  $^{55}\text{Mn}$ -Hyperfeinstruktur und die geringe  $g$ -Anisotropie lassen auf einen nicht entarteten Zustand, eine im wesentlich metallzentrierte Spindichte und eine kleine Spin-Bahn-Kopplung schließen.<sup>[12]</sup> Damit unterscheidet sich **5** grundsätzlich vom High-spin-Manganocen aber auch vom Low-spin-Decamethylmanganocen, bei dem der Jahn-Teller-aktive, entartete Grundzustand  $^2\text{E}_{2g}$  gefunden wurde, welcher mit den ESR-spektroskopischen Eigenschaften von **5** nicht vereinbar ist.<sup>[12]</sup>

Um die elektronische Struktur von **5** näher zu charakterisieren, wurden Struktur und Spindichtevertteilung mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem in Gaussian 98<sup>[14]</sup> implementierten Drei-Parameter-Hybrid-Dichtefunktional von Becke<sup>[15]</sup> in Kombination mit dem nichtlokalen Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr<sup>[16]</sup> (B3LYP) durchgeführt. Für die Optimierungen und die anschließenden Frequenzrechnungen wurde der Schäfer-Horn-Ahlrichs-split-valence-Basisatz<sup>[17]</sup> (SHAsv) verwendet. Um eine exaktere Beschreibung der elektronischen Struktur von **5** zu erhalten, wurden zudem Single-point-Rechnungen mit dem Schäfer-Horn-Ahlrichs-triple-zeta-Basisatz<sup>[17]</sup> (SHAtz) mit den optimierten Strukturen durchgeführt. Beide

Basissätze wurden um jeweils einen Satz d-Funktionen mit Exponenten von 0.6 und 0.34 auf C und P sowie p- und f-Funktionen mit Exponenten von 0.092 bzw. 0.96 auf Mn erweitert.<sup>[18]</sup>

Ausgehend von der Kristallstruktur von **5** wurden zwei  $C_2$ -symmetrische Minima in unterschiedlichen elektronischen Zuständen erhalten: zum einen der aufgrund der ESR-Spektren erwartete Zustand  $^2A$  und zum anderen ein um nur 0.6 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabiler Zustand  $^2B$ . Damit ist die energetische Reihenfolge der berechneten Zustände nicht eindeutig zuzuordnen. Beide Wellenfunktionen erwiesen sich aber als stabil.

Ausgewählte berechnete und experimentelle Bindungslängen von **5** sind in Tabelle 1 angegeben. Im Fall des Zustands  $^2A$  sind der Abstand zwischen Zentralmetall und Ringmitteln

Tabelle 1. Bindungslängen [pm].

	exp.	$^2A^{[a]}$	$^2B^{[a]}$
Mn-P1	236.3(2)	240.6	252.1
Mn-P2	238.70(14)	242.8	244.1
Mn-P3	239.06(14)	243.0	246.8
Mn-C1	221.4(5)	222.9	230.1
Mn-C2	221.9(5)	227.4	239.3
P1-C1	176.9(5)	179.0	177.6
P1-C2	176.2(6)	178.6	177.0
P2-C1	177.9(5)	179.8	178.8
P3-C2	177.4(5)	179.2	178.5
P2-P3	213.1(2)	217.2	217.9

[a] B3LYP/SHAsv.

(174 pm) und der Torsionswinkel zwischen den Ringen ( $81^\circ$ ) besser im Einklang mit den experimentellen Werten (171 pm bzw.  $76^\circ$ ) als im Fall  $^2B$  (184 pm bzw.  $86^\circ$ ). Bei der Überlagerung mit der Kristallstruktur mit dem Programm VMD 1.2<sup>[19]</sup> ergibt sich deshalb für die  $^2A$ -Struktur eine kleinere Abweichung (root-mean-square-distance,<sup>[20]</sup> RMSD) von 21 pm gegenüber 34 pm für  $^2B$ . Die berechneten Spindichteverteilungen für beide möglichen Grundzustände von **5** sind in Abbildung 3 dargestellt.<sup>[21]</sup> Beide sind eindeutig metallzentriert. Im Falle des Zustands  $^2A$  entspricht die äußere Form der Spindichtevertteilung im Wesentlichen einem  $d_{z^2}$ -Orbital, im  $^2B$ -Zustand dagegen einem  $d_{xy}$ - oder  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.

Die für **5** berechneten isotropen und anisotropen  $^{55}\text{Mn}$ -Hyperfein-Kopplungskonstanten<sup>[22]</sup> sind in Tabelle 2 angegeben. Im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen und der

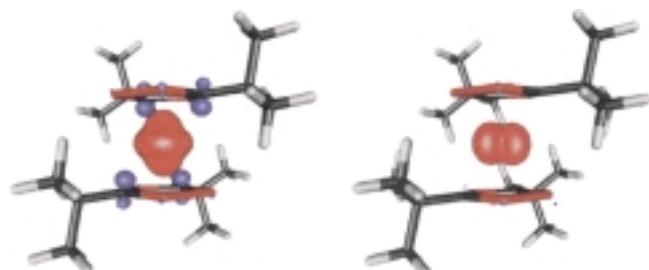


Abbildung 3. Berechnete Spindichtevertteilung von **5** für den  $^2A$ - (links) und den  $^2B$ -Zustand (rechts). Isodichteflächen bei  $0.006 \text{ e}^- \text{b}^{-3}$  ( $b = \text{atomare Einheit Bohr}$ ).

Tabelle 2. Isotope und anisotope Hyperfein-Kopplungskonstanten [G].

	exp.	$^2A^{[a]}$	$^2B^{[a]}$
$\langle a(^{55}\text{Mn}) \rangle$	$78.9 \pm 3.6$	$-63.2$	$-44.8$
$A_{zz}$	nicht aufgelöst	6.0	$-133.7$
$A_{xx}$	$115.7 \pm 5.1$	$-92.9$	$-0.8$
$A_{yy}$	$115.7 \pm 5.1$	$-102.7$	0.1

[a] B3LYP/SHAsv.

zu erwartenden Genauigkeit der theoretischen Werte ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Kopplungskonstanten des Zustandes  $^2A$  mit den experimentellen Werten, obwohl die Abweichungen von der Axialsymmetrie bei den berechneten Werte überbetont werden und größer sind, als es die maximalen Fehler der experimentellen Spektren zulassen. Der Zustand  $^2B$  weist dagegen eine deutlich kleinere Kopplungskonstante  $\langle a(^{55}\text{Mn}) \rangle$  und ein im Vergleich zu den experimentellen Werten invertiertes Aufspaltungsmuster auf, wie es auch experimentell für Decamethylmanganocen, das einen dem  $^2B$ -Zustand entsprechenden Zustand  $^2E_{2g}$  aufweist, gefunden wurde (Abbildung 4).<sup>[12, 23]</sup>

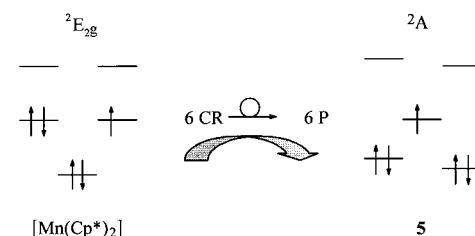


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Grenzorbitale von Decamethylmanganocen und Hexaphosphamanganocen **5**.

Um die hier beobachtete Umkehr der Reihenfolge der Grenzorbitale zu erklären, können zwei mögliche Ursachen herangezogen werden. Zum einen unterscheiden sich Cp- und Triphospholyliganden prinzipiell durch die freien Elektronenpaare der Phosphoratome, die grundsätzlich mit dem Zentralmetall wechselwirken könnten. Rechnungen zu diesem Punkt brachten jedoch keine Hinweise auf eine signifikante Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Mangans.<sup>[25]</sup> Zum anderen bewirkt schon allein die Größe des Phosphors im Vergleich zum Kohlenstoff merkliche Veränderungen der Eigenschaften des Fünfringes. Neben der Ausdehnung der p-Orbitale des Phosphors ist hier vor allem die Vergrößerung des Ringdurchmessers zu nennen. Diese beiden Effekte sind in der Lage, die Wechselwirkung der d-Orbitale des Metalls und der Ligandorbitale merklich zu verändern und so direkten Einfluss auf die Grenzorbitale zu nehmen. Mit den vorliegenden Daten ist eine verlässliche Abschätzung jedoch noch nicht möglich.

Fazit: Die Einführung von sechs Phosphoratomen in das Manganocengerüst in der Form von [Bis(3,5-di(*tert*-butyl)-1,2,4-triphospholyl)Mn] **5** führt zu einem bei Manganocenderivaten bislang noch nicht beobachteten elektronischen Grundzustand  $^2A$ . Der Einbau von jeweils drei Phosphoratomen in die Cyclopentadienylliganden führt demnach bei Manganocenderivaten zu einer veränderten Reihenfolge der Grenzorbitale. Die Eigenschaften von Hexaphosphamanganocen **5** sind folglich nicht mehr aus einfachen P-C-Analogie-

betrachtungen abzuleiten. Allerdings unterscheiden sich Triphosphacymantenderivate nicht grundsätzlich von der Stammverbindung. Der  $\pi$ -Ligand 1,2,4-Triphospholyl **1** ist demnach ein gut geeignetes System zur Bestimmung der Grenzen der Anwendbarkeit einfacher Analogiebetrachtungen zwischen phosphororganischer und organischer Chemie.

### Experimentelles

**3:** Eine Lösung von 0.894 g (2.26 mmol) 1-Triphenylstannylyl-3,5-di(*tert*-butyl)-1,2,4-triphosphol **2a** in 6 mL THF wird bei Raumtemperatur mit 1.314 g (3.25 mmol)  $[(CO)_5MnBr]$  in 10 mL THF versetzt. Das Gemisch wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der rote Rückstand in einer Kugelrohrapparatur destilliert. Die zwischen 90 und 130 °C bei 0.01 mbar gewonnene Fraktion wird zur Reinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 0.50 g (1.35 mmol, 61 %) analysenreines **3** in Form gelber Kristalle;  $^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.24 (s, 18H,  $C(CH_3)_3$ );  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 222.2 (s, CO), 161.9 (ddd,  $^1J(^{31}P, ^{13}C)$  = 79.2 Hz,  $^1J(^{31}P, ^{13}C)$  +  $2J(^{31}P, ^{13}C)$  = 101 Hz,  $C_{Ring}$ ), 39.7 (ddd,  $^2J(^{31}P, ^{13}C)$  = 17.4 Hz,  $^2J(^{31}P, ^{13}C)$  +  $3J(^{31}P, ^{13}C)$  = 13.1 Hz,  $C(CH_3)_3$ ), 36.9 (ddd,  $^3J(^{31}P, ^{13}C)$  = 8.0 Hz,  $^3J(^{31}P, ^{13}C)$  +  $4J(^{31}P, ^{13}C)$  = 8.3 Hz,  $C(CH_3)_3$ );  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $A_B$ -System,  $\delta$  = 114.10 (pd,  $^2J(^{31}P, ^{31}P)$  = 42.7 Hz, 2P, P(A)), 110.60 (pt,  $^2J(^{31}P, ^{31}P)$  = 42.7 Hz, 1P, P(B)); IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2019, 1952 cm<sup>-1</sup> (C=O); MS (FD): *m/z* (%): 370 (100) [M]<sup>+</sup>; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 370 (15) [M]<sup>+</sup>, 314 (20) [M - 2CO]<sup>+</sup>, 286 (100) [M - 3CO]<sup>+</sup>; Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{13}H_{18}MnO_3P_3$ : C 42.18, H 4.90; gef.: C 42.50, H 4.86.

**4:** Zur Herstellung von  $[(CO)_5Cr(thf)]$  werden 0.077 g (0.35 mmol)  $[Cr(CO)_6]$  in 20 mL THF 3 h belichtet. Zu dem *in situ* in THF hergestellten  $[(CO)_5Cr(thf)]$  wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.114 g (0.3 mmol) **3** in 10 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgeschlämmt und filtriert. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhält man 0.135 g (0.24 mmol, 80 %) **4** in Form gelborangefarbener Kristalle;  $^1H$ -NMR (269.7 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.44 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.32 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ );  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C): ABC-System,  $\delta$  = 77.6 (dd,  $^1J(^{31}P, ^{31}P)$  = 438.5 Hz,  $^2J(^{31}P, ^{31}P)$  = 36 Hz, 1P, P(A)), 100.4 (pt,  $^2J(^{31}P, ^{31}P)$  = 36,  $^2J(^{31}P, ^{31}P)$  = 48.6 Hz, 1P, P(B)), 165.4 (dd,  $^1J(^{31}P, ^{31}P)$  = 438.5,  $^2J(^{31}P, ^{31}P)$  = 48.6 Hz, 1P, P(C)); IR (THF):  $\tilde{\nu}$  = 2072 (s), 2023 (vs), 1998 (s), 1964 (vs, br), 1953 cm<sup>-1</sup> (vs, br) (C=O); MS (FD): *m/z* (%): 562 (100) [M]<sup>+</sup>.

**5:**  $[\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  wird in Anlehnung an Lit. [25] *in situ* aus 0.193 g (1.53 mmol) wasserfreiem MnCl<sub>2</sub> und 5 mL einer 0.6 molaren (3.07 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Lösung in Toluol in 20 mL THF hergestellt. Die Lösungsmittel werden nach Abschluss der Reaktion im Vakuum entfernt. 0.943 g (2.39 mmol) 1-Trimethylstannylyl-3,5-di(*tert*-butyl)-1,2,4-triphosphol **2b** in 25 mL *n*-Hexan werden bei -40 °C zum Manganamid gegeben. Das Gemisch wird auf 20 °C angewärmt. Es entsteht eine rote Lösung und farbloses  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSnMe}_3]$  fällt aus. Man lässt 2 h röhren und durch langsames Abkühlen auf -30 °C erhält man **5** in Form schwarzer Kristalle, die bei -50 °C mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen werden. 0.170 g (0.328 mmol, 27.5 %) **5** werden isoliert. ESR (9.34 GHz, *n*-Hexan, 298 K):  $\langle g \rangle = 2.008 \pm 0.005$ ,  $\langle a(^{55}\text{Mn}) \rangle = 78.9 \pm 3.6$  G (<sup>55</sup>Mn(100%): *I* = 5/2); ESR (9.42 GHz, *n*-Hexan, 100 K):  $g_{\parallel} = 2.00 \pm 0.02$ ,  $A_{\parallel}(^{55}\text{Mn})$  = nicht aufgelöst,  $g_{\perp} = 2.03 \pm 0.01$ ,  $A_{\perp}(^{55}\text{Mn}) = 115.7 \pm 5.1$  G (<sup>55</sup>Mn(100%): *I* = 5/2); die angegebenen Fehlergrenzen bezeichnen die maximal mögliche Abweichung vom Mittelwert; MS (FD): *m/z* (%): 517 (100) [M]<sup>+</sup>.

Ein eingegangen am 20. Dezember 1999 [Z14422]

- [1] M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organometal. Chem.* **1987**, 334, C35.
- [2] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146.
- [3] A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3143.
- [4] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus, The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, 1998.
- [5] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [6] Über einen massenspektrometrischen Hinweis auf die Existenz von **4** wurde in Lit. [2] berichtet.
- [7] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, C37.
- [8] L. M. C. Shen, G. G. Long, C. G. Moreland, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 362–369.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **5** ( $C_{20}H_{36}MnP_6$ ): Einkristalle wurden aus *n*-Hexan bei -30 °C erhalten. Kristallgröße: 0.50 × 0.35 × 0.25 mm. Die Datensammlung erfolgte bei 200 K auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, graphitmonochromatisierte Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL 5.03<sup>[24]</sup>). Orthorhomatisch; Raumgruppe  $C222_1$  (Nr. 20);  $a = 11.368(2)$ ,  $b = 16.299(3)$ ,  $c = 13.680(3)$  Å;  $V = 2534.8(9)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.355$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu = 0.905$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1084$ . Es wurden im 2θ-Bereich 4.3–52.0° insgesamt 3654 Reflexe gemessen, von denen 2351 symmetrieunabhängige Reflexe für die Verfeinerung verwendet wurden. Die abschließenden Gütekoeffizienten waren  $R_1 = 0.0456$  (für 1870 Reflexe mit  $F_0 \leq 4.0\sigma(F)$ ),  $wR_2 = 0.0987$  (für sämtliche Daten), GOF = 1.059; max./min. Restelektronendichte 0.509/ -0.309 e Å<sup>-3</sup>. Der untersuchte Kristall erwies sich als Inversionszwillling. Eine Zwillingsverfeinerung ergab ein Verhältnis der Zwillingskomponenten von etwa 3:1. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137320“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, C1-C4; b) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146; c) R. P. B. Hitchcock, R. M. Matos, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 155–162.
- [11] O. Waldmann, Physikalisches Institut, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlichte Ergebnisse. Die Messungen wurden mit einem Commercial SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device) der Fa. VL Quantum Design durchgeführt. Bei Temperaturen unter 50 K sinken die magnetischen Suszeptibilitäten deutlich ab. Dieser noch ungeklärte Effekt wird weiter untersucht.
- [12] a) J. L. Robbins, N. M. Edelstein, S. R. Copper, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 3853–3857; b) J. H. Ammeter, *J. Magn. Reson.* **1978**, 30, 299.
- [13] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, 1994.
- [14] Gaussian 98, Revision A.5, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [15] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372–1377, 5648–5652; b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [17] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [18] a) S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, 1984; b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1062–1065.

- [19] a) A. Dalke, W. Humphrey, S. Izrail, J. Stone, J. Ulrich, VMD für IRIX5, Version 1.2, **1998**; b) W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 1, 33–38.
- [20]  $\text{RMSD} = \left[ \sum_{i=1}^N d_i^2 / N \right]^{1/2}$  ( $N$ =Zahl der Atome,  $d$ =Abweichung): A. R. Leach, *Molecular Modelling*, Addison Wesley Longman Ltd., Essex, **1996**, S. 445.
- [21] Diese Bilder wurden mit dem Programm gOpenMol erstellt: L. Laakson, gOpenMol for Linux, Version 1.3, Centre of Scientific Computing, Espoo, Finnland, **1999**.
- [22] a) V. Barone in *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I (Hrsg.: D. P. Chong), World Scientific Publ. Co., Singapore, **1996**; b) N. Rega, M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11060–11067; c) V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 201.
- [23] B. Horvath, R. Mösele, E. G. Horvath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 165.
- [24] SHELLXTL 5.03 for Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1995**.
- [25] Aus der Natural-bond-orbital(NBO)- und der Natural-localized-molecular-orbital(NLMO)-Analyse<sup>[26]</sup> ergab sich keine signifikante Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Phosphoratom und den d-Orbitalen des Manganzentrums.
- [26] a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; b) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.

Bisher wurde das molekulare Prägen kleiner Moleküle ausschließlich mit Templaten in frei löslicher Form durchgeführt. Diese Polymere werden im Folgenden als klassisch molekular geprägte Polymere bezeichnet. Hier stellen wir eine neuartige Prägungstechnik vor, die auf der orientierten Immobilisierung des Templat auf einem Feststoff beruht. Nach der Polymerisation wird der Feststoff aufgelöst und entfernt („geopfert“; Abbildung 1). Unser Ziel ist es zu

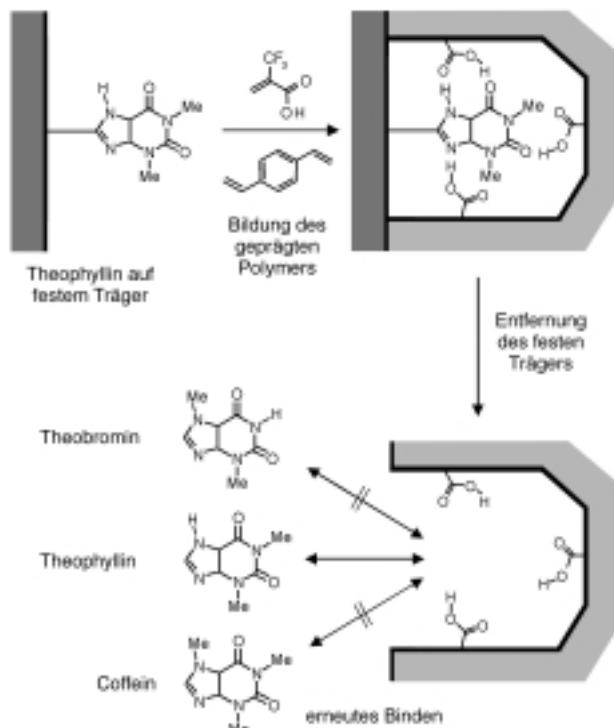


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Verwendung immobilisierter Template auf auflösbarer Trägermaterialien für das molekulare Prägen.

## Die Verwendung immobilisierter Template: eine neue Methode zum molekularen Prägen

Ecevit Yilmaz, Karsten Haupt\* und Klaus Mosbach\*

Das molekulare Prägen (molecular imprinting) ist ein Verfahren, mit dem spezifische Bindungsstellen in synthetischen Polymeren durch die Verwendung von Templaten erzeugt werden können. Herkömmliche Rezepturen für die Herstellung von molekular geprägten Polymeren (molecularly imprinted polymers, MIPs) basieren auf einer von zwei unterschiedlichen Methoden, der „kovalenten“ und der „nichtkovalenten“ Methode. Die kovalente Methode wurde von der Arbeitsgruppe von Wulff<sup>[1]</sup> entwickelt und verwendet kovalente Bindungen zwischen dem Templat und den funktionellen Monomeren. Eine weitere Methode, welche auf nichtkovalenten Wechselwirkungen basiert, wurde von Mosbach und Mitarbeitern eingeführt.<sup>[2]</sup> Es wurde auch ein kombiniertes Modell vorgeschlagen, das einen kovalenten Prägungsschritt beinhaltet, die darauf folgende Wiedererkennung findet jedoch ausschließlich über nichtkovalente Wechselwirkungen statt.<sup>[3]</sup>

[\*] Prof. K. Mosbach, E. Yilmaz  
Dr. K. Haupt,<sup>[+]</sup>  
Lund University

Department of Pure and Applied Biochemistry  
Center for Chemistry and Chemical Engineering  
PO Box 124, 22100 Lund (Schweden)  
Fax: (+46) 46-2224611  
E-mail: klaus.mosbach@tbiokem.lth.se

[+] Derzeitige Adresse:  
Université Paris 12 Val de Marne  
Faculté des Sciences, CRRET Laboratory  
Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex (Frankreich)  
E-mail: karsten.haupt@tbiokem.lth.se

zeigen, dass molekulares Prägen auf diese Weise durchführbar ist und die Imprinting-Technik damit um eine weitere Methode bereichert wird. Als Modellverbindung haben wir Theophyllin (ein bronchodilatatorisches Pharmakon) gewählt, das in Form von 8-Carboxypropyltheophyllin auf Aminopropyl-derivatisiertem Kieselgel als Trägermaterial immobilisiert wurde. Die Kupplung wurde mit einem Carbo-diimid unter Bildung einer Amidbindung durchgeführt, eine Reaktion, die bei der Festphasensynthese von Peptiden eingesetzt wird.<sup>[4]</sup> Nach vollständiger Reaktion wurde die Menge gekuppelten Theophyllins durch Elementaranalyse bestimmt (Tabelle 1). Ungefähr 75 % der Aminopropylgruppen auf der Kieselgeloberfläche wurden mit dem Templat gekuppelt. Nach Beendigung der Reaktion wurden noch vorhandene freie Aminopropylgruppen (die allerdings mit konventionellen Detektionsmethoden wie dem Kaiser-<sup>[5]</sup> oder dem Trinitrobenzolsulfonsäure(TNBS)-Test<sup>[6]</sup> nicht nachgewiesen werden konnten) durch Umsetzung mit Acetanhydrid blockiert. Für die Herstellung von Kontrollpolymeren wurde das gleiche Aminopropyl-Kieselgel verwendet, alle freien Aminopropylgruppen wurden jedoch mit Acetanhydrid acetyliert.