

schen Strukturmotiven sind und z.B. für die Kontaktierung von Nervenzellen auf einem festen Träger eingesetzt werden könnten.

Experimentelles

SWCNTs wurden nach dem Bogenentladungsverfahren hergestellt und von P. Bernier (GDPC Montpellier) freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie wurden in einer Detergenzlösung (1 Gew.-% Natriumdodecylsulfat) dispergiert und durch Zentrifugation gereinigt.^[19] Die erhaltene Suspension wurde auf ein Siliciumsubstrat mit einer 100 nm dicken, thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht gebracht, deren Oberfläche zuvor 2 min mit einer wässrigen Lösung von (3-Aminopropyl)triethoxysilan behandelt wurde. Nach einer Adsorptionszeit von 30 min wurde die Substratoberfläche in einem Argonstrom getrocknet, mit Reinstwasser gespült und erneut getrocknet. Die Elektrodenstrukturen wurden mithilfe von Elektronenstrahlolithographie auf den (unregelmäßig orientierten) SWCNTs gefertigt. Hierbei wurde eine 15 nm dicke Gold/Palladium-Schicht auf eine 1 nm dicke Titanschicht, die als Haftvermittler diente, aufgedampft. Die Substrate wurden anschließend 2 h in DMF gereinigt. Die elektrochemischen Experimente wurden bei 0.1 M Leitsalzkonzentration durchgeführt. Zum Einstellen des Potentials wurde ein Solartron-1285-Potentiostat verwendet. Die AFM-Bilder wurden mit einem Nanoscope IIIA (Digital Instruments) im Tapping-Modus unter Verwendung kommerzieller Silicium-Cantilever aufgenommen.

Eingegangen am 4. September 2001 [Z17850]

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603–605.
- [2] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787–1799.
- [3] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097–1109.
- [4] J. Aihara, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9773–9776.
- [5] E. Fitzer, R. Weiss, *Carbon* **1987**, 25, 456–467.
- [6] R. B. Mathur, J. Mittal, O. P. Bahl, N. K. Sandle, *Carbon* **1994**, 32, 71–77.
- [7] W. P. Hoffman, W. C. Curley, T. Owens, H. T. Phan, *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 4545–4553.
- [8] J. L. Kopley, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1459–1467.
- [9] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzier, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 188–194.
- [10] P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 367–372.
- [11] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6536–6542.
- [12] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, *Langmuir* **1999**, 15, 6534–6540.
- [13] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 201–207.
- [14] J. Liu, L. Cheng, B. Liu, S. Dong, *Langmuir* **2000**, 16, 7471–7476.
- [15] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5883–5884.
- [16] M. Delamar, G. Désarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *Carbon* **1997**, 35, 801–807.
- [17] B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 455, 75–81.
- [18] K. Ray, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4680–4687.
- [19] V. Krstic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2338–2340.

Selektive Komplexierung von *N*-Alkylpyridiniumsalzen: NAD⁺-Erkennung in Wasser

Christian Jasper, Thomas Schrader,* Jens Panitzky und Frank-Gerrit Klärner*

N-Alkylpyridiniumsalze treten in der Natur in einer Vielzahl von Coenzym-vermittelten Redoxprozessen in Erscheinung. So abstrahiert beispielsweise NAD⁺ formal ein Hydrid-Ion von anderen Biomolekülen unter Bildung seiner reduzierten Form NADH. Eine effiziente und selektive molekulare Erkennung dieser biologisch wichtigen Verbindungsklasse durch synthetische Rezeptormoleküle eröffnet die Möglichkeit zur Beeinflussung biologischer Redoxprozesse, zur Änderung des Redoxpotentials von NAD⁺,^[1] zum gezielten Transport von NAD⁺, dessen Anbindung an synthetische Enzyme und vieles mehr. In Wasser besteht für derartige synthetische Rezeptoren die Herausforderung darin, die vergleichsweise kompakte Solvathülle des organischen Kations durch attraktive intermolekulare nichtkovalente Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen zu ersetzen. Salzbrücken alleine reichen aufgrund der energetisch aufwändigen Kation- und Anion-Desolvatation nicht aus. Besser geeignet ist die Kation- π -Wechselwirkung, bei der lediglich das Kation für die Komplexierung dehydratisiert werden muss; darüber hinaus wirkt in Wasser der hydrophobe Effekt unterstützend.^[2] Diese wichtige nichtkovalente Wechselwirkung wurde in letzter Zeit für viele biologische Erkennungsprozesse entdeckt^[3] und ist eingehend von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden.^[4] So konnte gezeigt werden, dass Makrocyclen mit Areneinheiten tatsächlich in der Lage sind, eine Reihe von biologisch relevanten organischen Kationen wie quartäre Ammonium-,^[5] Guanidinium-^[6] und *N*-Alkylpyridinium-Ionen^[7] vollständig zu desolvatisieren. Im Allgemeinen weisen solche makrocyclischen Rezeptoren keine ausgeprägte Selektivität bezüglich der Substrattopologie auf; so kann bis heute beispielsweise nicht zwischen kugelförmigen und planaren Strukturen unterschieden werden.

Molekulare Klammern mit planaren Seitenwänden sollten eine bedeutend höhere Formselektivität für flache Strukturen aufweisen. Die von Diphenylglycoluril abgeleiteten molekularen Porphyrinklammern sind zwar in der Lage, *N*-Alkylpyridiniumionen wie Viologenionen^[8] zu binden, es werden jedoch auch elektronenreichere Arenderivate wie Pyridine, Hydroxypyridine und Phenole komplexiert.^[9] Bis heute sind

- [*] Prof. Dr. T. Schrader, C. Jasper
 Fachbereich Chemie
 Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 6421-28-28917
 E-mail: schradet@mail.uni-marburg.de
- Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. J. Panitzky
 Institut für Organische Chemie
 Universität Essen
 Universitätsstraße 5, 45117 Essen (Deutschland)
 Fax: (+49) 201-183-4252
 E-mail: klaerner@oc1.orgchem.uni-essen.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sie ausschließlich in organischen Solventien untersucht worden.^[8] Erst kürzlich wurde ein neuer Typ einer molekularen Klammer vorgestellt, dessen gegenüberliegende Naphthalin-Seitenwände durch einen rigiden substituierten Benzol-Spacer in einem maximalen Abstand von 10 Å gehalten werden (Abbildung 1).^[10, 11] Im Kristall umschließen die aromatischen Seitenwände das Substratmolekül, wobei der Abstand der Naphthalin-Seitenwände von ursprünglich 10 auf ungefähr 8 Å reduziert wird.^[10] In Abbildung 2 ist die Struktur im Kristall für den 1:1-Komplex aus der Diacetoxy-substituierten Klammer **1a** und *N*-Ethyl-4-carbethoxypyridiniumtriiodid gezeigt. Wir berichten hier über die Synthese der wasserlöslichen molekularen Klammer **1d** und über ihre bemerkenswerten Rezeptoreigenschaften in Wasser.

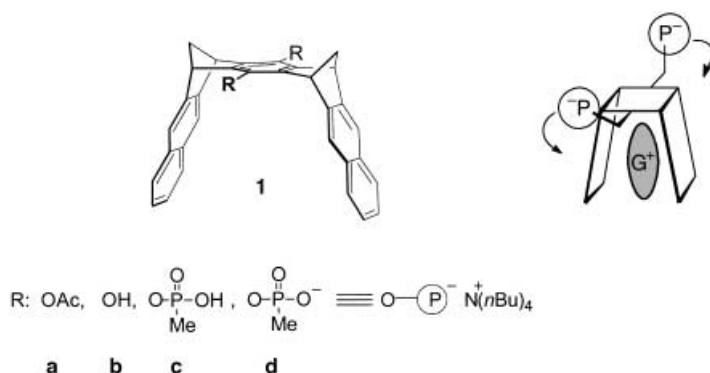


Abbildung 1. Links: Strukturen der molekularen Klammern **1a**–**d**; rechts: Design des neuen Hybrid-Rezeptor-Systems durch Kombination einer elektronenreichen molekularen Klammer mit einer Bisphosphonat-Pinzette.

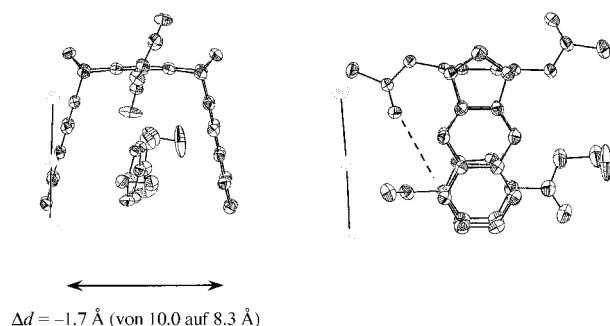
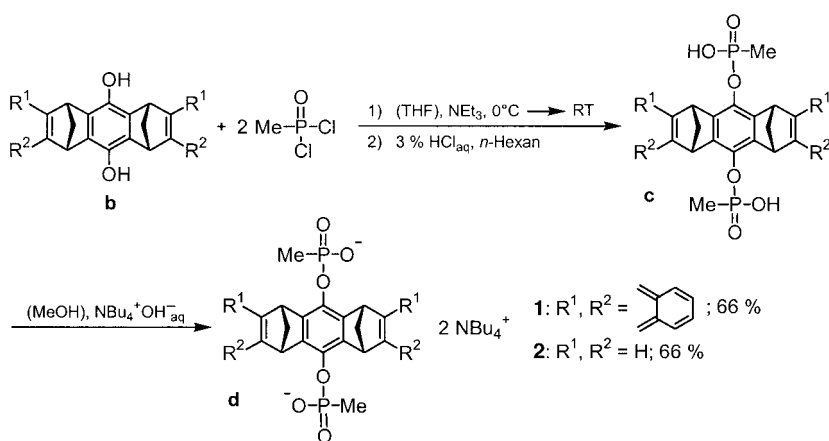


Abbildung 2. Struktur im Kristall des 1:1-Komplexes aus *N*-Ethyl-4-carbethoxypyridiniumtriiodid und der molekularen Klammer **1a**.^[10]

Die einfache Synthese der molekularen Klammer **1d** beginnt mit der Reaktion der Hydrochinonklammer **1b** mit zwei Moläquivalenten Methanphosphonsäuredichlorid, der sich eine wässrige Aufarbeitung anschließt. Die freie Phosphonsäure **1c** wird säulenchromatographisch gereinigt und anschließend in das entsprechende Tetrabutylammoniumsalz **1d** überführt (Schema 1). Analog gelingt ausgehend von Hydrochinon **2b** die Herstellung der Verbindung **2d**, die strukturell bis auf die fehlenden Naphthalin-Seitenwände der



Schema 1. Synthese der molekularen Klammer **1d** und der Modellverbindung **2d**.

molekularen Klammer **1d** entspricht. Diese einfache Modellverbindung diente als Referenz und half, den Bindungsmodus von **1d** aufzuklären. Die Bisphosphonate **1d** und **2d** lösen sich in einer breiten Palette von Solventien, die von Chloroform bis Wasser reicht.

Die Klammer **1d** vereint zwei wirkungsvolle nichtkovalente Bindungsmotive: die bereits erwähnte Klammercavität und die beiden an der Hydrochinoneinheit befestigten Phosphonatgruppen, die wie Pinzettenspitzen wirken können. Diese Anordnung ahmt *p*-Xylylenbisphosphonate nach, deren Effizienz in der Komplexbildung von Ammonium- und Guanidiniumverbindungen bereits nachgewiesen wurde.^[12]

Die magnetische Anisotropie der drei Areneinheiten von **1** macht die ¹H-NMR-Spektroskopie zu einer sehr empfindlichen Sonde für den Nachweis der Komplexbildung eines Substrats in der Rezeptorcavität von **1**. Stöchiometrische Mischungen von **1d** und den *N*-Alkylpyridiniumsalzen **3**–**7** in Methanol oder wässriger Lösung zeigen ausgeprägte komplexierungsinduzierte Hochfeldverschiebungen der Substratprotonen (Abbildung 3, Schema 2). Die Hochfeldverschie-

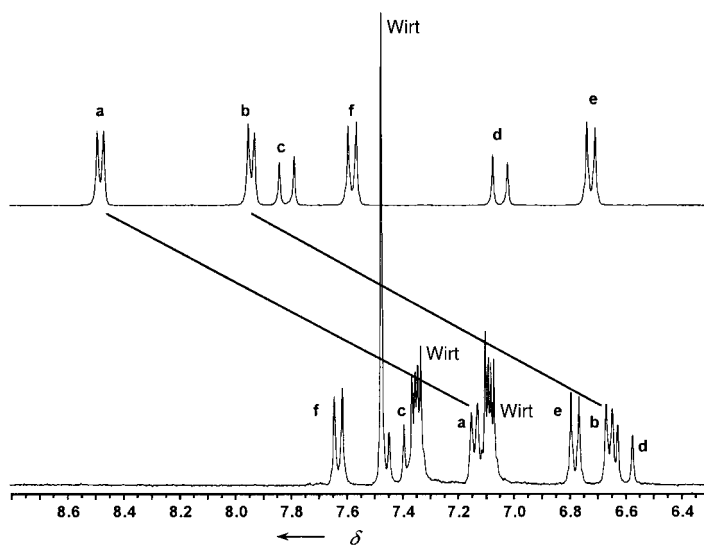
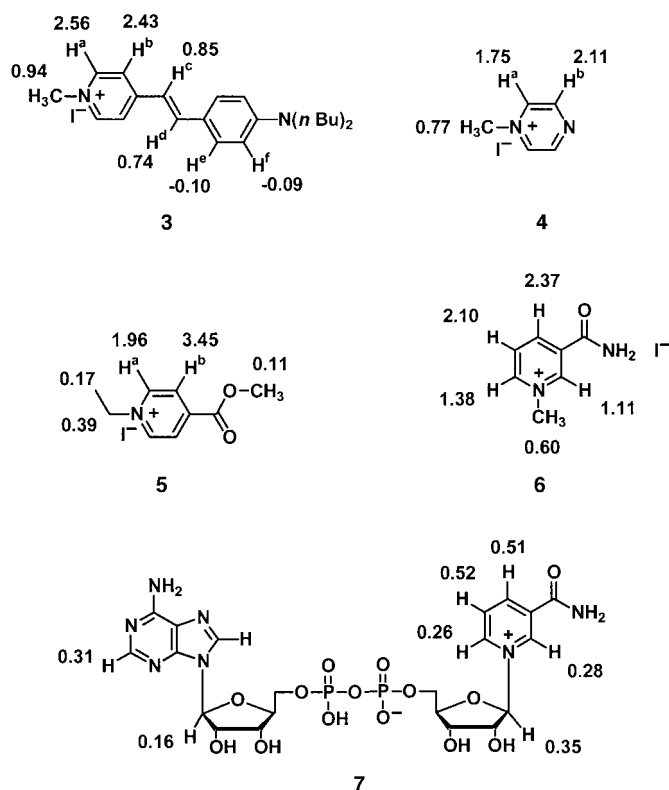


Abbildung 3. ¹H-NMR-Spektren (Arenbereich) von **3** vor und nach der Zugabe von **1d** in Methanol. Beachtenswert sind die großen Hochfeldverschiebungen der Pyridiniumprotonen a und b (für die Zuordnung der Substratprotonen siehe Schema 2).



Schema 2. Substratstrukturen und maximale komplexierungsinduzierte ^1H -NMR-Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta_{\text{max}}$) der 1:1-Komplexe von **1d** mit den Gästen **3–7** in Wasser (**3**: in Methanol).

bungen bei den Rezeptorprotonen sind kleiner, aber immer noch signifikant. Dieser Effekt war in allen hier vorgestellten Assoziationsexperimenten ähnlich groß und wurde deshalb zur quantitativen Auswertung der Titrationsexperimente herangezogen.^[13] Die maximale komplexierungsinduzierte Hochfeldverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$, die Assoziationskonstante K_a und damit die freie Assoziationsenthalpie ΔG wurden bei 20 °C ^1H -NMR-spektroskopisch in einer Verdünnungstitration bestimmt. Dabei wurden die komplexierungsinduzierten Verschiebungen $\Delta\delta$ der Rezeptorprotonen von **1d** in Abhängigkeit von der Substratkonzentration gemessen. Durch Anwendung der Job-Plot-Methode wurde für die Komplexbildung aus *N*-Methylnicotinamid **6** und **1d** die Komplexzusammensetzung 1:1 bestimmt. Dagegen blieben die chemischen Verschiebungen aller Protonen in jeder 1:1-Mischung aus Modellverbindung **2d** und den Substraten **3–7** vollkommen unverändert; in diesen Fällen findet also keine Komplexbildung statt.

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte verdeutlichen, dass **1d** mit **3–7** in den protischen Lösungsmitteln Methanol und Wasser erstaunlich stabile Komplexe bildet, wohingegen der Komplex aus **1a** und dem Kosower-Salz **5** in CDCl_3 bei 21 °C mit einer Assoziationskonstanten von $K_a = 137 \pm 14 \text{ M}^{-1}$ ($\Delta G = -2.9 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta\delta_{\text{max}}(\text{5}; \text{H}^a) = 1.82$, $\Delta\delta_{\text{max}}(\text{5}; \text{H}^b) = 2.40$) nur eine moderate Stabilität aufweist. Die Beobachtung, dass die Komplexe in Wasser ($K_a = 4800\text{--}12700 \text{ M}^{-1}$) sogar noch stabiler sind als in Methanol, ist ein guter Hinweis auf den erheblichen Beitrag hydrophober Wechselwirkungen in dem hier beobachteten Rezeptor-Substrat-Bindungsprozess.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_a und Freie Assoziationsenthalpien ΔG für die Komplexbildung aus **1d** und **3–7**, bestimmt durch ^1H -NMR-Verdünnungstitrationen bei 20 °C in Wasser und Methanol.

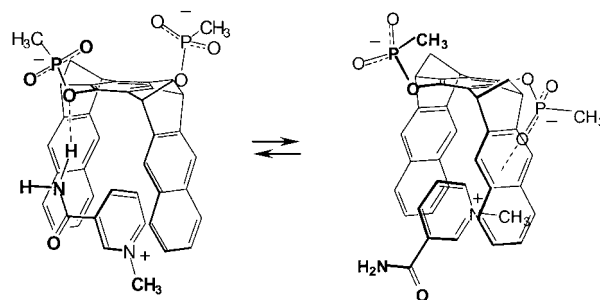
Substrat	$K_a [\text{M}^{-1}]^{[a,b]}$ in CD_3OD	$-\Delta G [\text{kcal mol}^{-1}]$	$K_a [\text{M}^{-1}]^{[a,b]}$ in D_2O	$-\Delta G [\text{kcal mol}^{-1}]$
3	4000 ± 990	4.8	br. Signale ^[c]	–
4	600 ± 30	3.8	9400 ± 2260	5.3
5	3200 ± 350	4.7	4800 ± 720	4.9
6	6900 ± 540	5.2	12700 ± 3840	5.5
7	Fällung ^[c]	–	6500 ± 620	5.1

[a] Jeweils bestimmt für die gleichen drei (in CD_3OD : die gleichen vier) Rezeptorsignale. In einigen Fällen ergab die Analyse der $\Delta\delta$ -Werte von Substratprotonen in Abhängigkeit von der Rezeptorkonzentration [**1d**] größere K_a -Werte als die Konzentrationsabhängigkeit der Signale von **1d**; die oben angegebenen K_a -Werte stellen also die Untergrenze für alle Bindungskonstanten dar. [b] Die angegebenen Fehler entsprechen den Standardabweichungen zwischen den K_a -Werten verschiedener ^1H -NMR-Signale; die aus der nichtlinearen Regression berechneten Standardabweichungen waren durchgehend kleiner. [c] Der Komplex aus **1d** und **7** fällt aus, der aus **1d** und **3** ergibt breite Signale im ^1H -NMR-Spektrum; beides verhinderte die Bestimmung von K_a .

Folglich sind insbesondere in Wasser Kation- π -Wechselwirkungen und nicht so sehr Salzbrücken für die Komplexstabilität maßgeblich. Dass die Phosphonate bei der Bindung beteiligt sind, zeigt die signifikante Tieffeldverschiebung (0.2–0.4 ppm) für das ^1H -NMR-Signal der Phosphonatmethylgruppe. Dieser Befund wird ferner durch einen drastischen Salzeffekt gestützt: In einer 0.5 M wässrigen Tetrabutylammoniumbromid-Lösung fällt die Assoziationskonstante des Komplexes **6@1d** auf nahezu Null ab.

Die komplexierungsinduzierten ^1H -NMR-Verschiebungen der Substratprotonen dienen als empfindliche Sensoren bei der Bestimmung der Komplexstruktur. So zeigen beispielsweise die Pyridin-Ringprotonen im Farbstoff **3** in Gegenwart von **1d** große Hochfeldverschiebungen, wohingegen die Lage der Protonen im Amino-substituierten Benzol nahezu unverändert bleibt. Daraus folgt, dass sich ausschließlich der Pyridiniumring in der Rezeptorcavität befindet. Um zu verstehen, warum der Komplex **6@1d** in Lösung stabiler ist als der strukturell verwandte Komplex **5@1d**, kann die Amidfunktion in **6** als zusätzliche Haftgruppe angenommen werden (Schema 3).

Ermutigt durch die Resultate mit Nicotinamid **6** untersuchen wir, ob **1d** auch mit NAD^+ **7** als Substrat einen Komplex bildet. In Methanol wurde der Komplex ausgefällt. In Wasser trat jedoch keine Fällung auf; dafür erschienen im



Schema 3. Die beiden energetisch günstigsten Komplexstrukturen von **6@1d** in H_2O mit relativen Energien $\Delta E_{\text{rel.}} [\text{kcal mol}^{-1}]$, ermittelt aus einer Monte-Carlo-Simulation mit dem Amber*-Kraftfeld (MacroModel 7.0).^[14]

^1H -NMR-Spektrum sowohl für die Nicotinamid- als auch für die Adenin-Nucleosid-Einheit von NAD^+ signifikante Hochfeldverschiebungen (Schema 2), was eindeutig die Komplexbildung von **1d** mit **7** belegt. Eine Monte-Carlo-Simulation in Wasser (Amber*, MacroModel 7.0^[14]) führt für den Komplex **7@1d** zu einer Struktur mit minimaler Energie, in der die Nicotinamideinheit in der Rezeptorcavität und die Adenineinheit außen an der Naphthalin-Seitenwand von **1d** gebunden ist (Abbildung 4). Diese doppelte „Sandwichstruktur“ erklärt, warum die Protonensignale beider Substrateinheiten

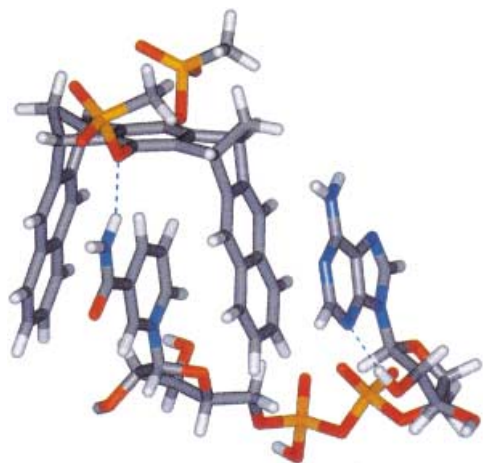


Abbildung 4. Struktur des Komplexes aus **7** und **1d**, erhalten durch Monte-Carlo-Simulation in Wasser (Amber*, MacroModel 7.0); der Abstand zwischen beiden Naphthalin-Pinzettenspitzen reduziert sich bei der Energieminimierung von ursprünglich 9.7 auf 7.3 Å.

im ^1H -NMR-Spektrum von **7@1d** markant hochfeldverschoben sind. Einen zusätzlichen Hinweis für diese Struktur liefern die relativ großen Hochfeldverschiebungen der Protonen der umschlossenen Naphthalin-Seitenwände von **1d** ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0.54$ und 0.56 ppm; die Durchschnittswerte liegen zwischen 0.2 und 0.4 ppm), welche die aller übrigen Komplexe übertreffen. Vermutlich sind hier zusätzliche π -Stapel- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen beteiligt. Diese Anordnung hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der „natürlichen Umgebung“ von NAD^+ , das in den meisten Dehydrogenasen in einer wohldefinierten Region, der „Rossmann-Falte“, gebunden wird.^[15] Adenin und Nicotinamid tauchen beide in Cavitäten mit mindestens einer hydrophoben Seite ein.

Der kleinere K_a -Wert für **7@1d** gegenüber **6@1d** (Tabelle 1) kann damit erklärt werden, dass der Raumbedarf des anomeren Teils der Ribose in **7** viel größer ist als der der Methylgruppe in **6**. In Zukunft planen wir daher eine Optimierung des Rezeptordesigns mit dem Ziel der effektiven und effizienten molekularen Erkennung von NAD^+ in Wasser. Das könnte beispielsweise durch den Austausch einer Phosphonatgruppe in **1d** gegen eine neutrale Bindungsstelle für Ribose erreicht werden.

Wir haben damit eine molekulare Klammer hergestellt, die sehr effektiv *N*-Alkylpyridiniumionen in Wasser bindet. Unseres Wissens ist damit zum ersten Mal NAD^+ von einem synthetischen Rezeptormolekül erkannt worden. Da nicht einmal primäre *N*-Alkylammoniumionen in Methanol oder

Wasser gebunden werden, ist **1d** das erste synthetische Wirtmolekül mit einer ausgeprägten Selektivität für planare heteroaromatische Kationen wie *N*-Alkylpyridiniumderivate. Die meisten anderen Rezeptoren für diese Spezies sind Makrocyclen und können auch quartäre Ammoniumsalze beherbergen. Obwohl die hier vorgestellte molekulare Klammer offensichtlich nicht für die molekulare Erkennung von sp^3 -hybridisierten Ammoniumionen geeignet ist, sind die verwandten molekularen Pinzetten, die Dialkylammoniumsalze in organischen Lösemitteln binden können,^[16] viel versprechende Kandidaten für diesen Zweck.^[17]

Eingegangen am 19. September 2001 [Z17918]

- [1] Es wurde gezeigt, dass der Einschluss von monomerem oder polymerem Paraquat in ein korbartiges Glycoluril dessen Redoxpotential um bis zu 100 mV zu negativeren Werten verschiebt (Lit. [7b]).
- [2] Theoretische Untersuchungen: a) J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 870–874; b) S. Tsuzuki, M. Yoshida, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 769–773.
- [3] Statistische Analysen von Hunderten hochaufgelöster Proteinstrukturen: a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *FEBS Lett.* **1986**, *203*, 139–143; b) J. B. O. Mitchell, C. L. Nandi, I. K. McDonald, J. Thornton, S. L. Price, *J. Mol. Biol.* **1994**, *239*, 315–331; c) S. Karlin, M. Zuker, L. Brocchieri, *J. Mol. Biol.* **1994**, *239*, 227–248; ausgedehnte π -Kation-Wechselwirkungen im menschlichen Wachstumshormon-Rezeptor: d) A. M. de Vos, M. Ultsch, A. A. Kossiakoff, *Science* **1992**, *255*, 306–312; e) O. Livnah, E. A. Stura, D. L. Johnson, S. A. Middleton, L. S. Mulcahy, N. C. Wrighton, W. J. Dowder, L. K. Jolliffe, I. A. Wilson, *Science* **1996**, *273*, 464–471; f) D. A. Dougherty, H. A. Lester, *Nature* **2001**, *411*, 252–255; g) K. Brejc, W. J. van Dijk, R. V. Klaassen, M. Schuurmans, J. van der Oost, A. B. Smit, T. K. Sixma, *Nature* **2001**, *411*, 269–276.
- [4] Übersichten: a) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324; b) D. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168; wichtige grundlegende Beiträge: H.-J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7698–7703; H.-J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 227–234.
- [5] Quartäre und andere Ammoniumionen: a) M. Dhaenens, L. Lacombe, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1097–1099; b) R. Meric, J.-P. Vigneron, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 129–131; c) H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442–6448; d) K. Araki, H. Shimizu, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 205–208; e) K. Murayama, K. Aoki, *Chem. Commun.* **1997**, 119–120; f) L. Garel, B. Lozach, J.-P. Dutasta, R. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11652–11653; g) S. Kubik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5846–5855.
- [6] Guanidiniumionen: a) S. M. Ngola, P. C. Kearney, S. Mecozzi, K. Russell, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1192–1201; b) S. Rensing, A. Springer, T. Grawe, T. Schrader, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5814–5821.
- [7] *N*-Alkylpyridiniumionen: a) T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1983–1985; b) Bindung von Paraquat und dessen Polymer: A. P. H. J. Schenning, B. de Bruin, A. E. Rowan, H. Kooijman, L. A. Spek, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2288–2289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2132–2134; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196. *N*-protonierte Pyridiniumverbindungen: d) M. Lämä, J. Huuskonen, K. Rissanen, J. Pursiainen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 84–92.
- [8] Übersicht: A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 995–1006.
- [9] J. A. A. W. Elemans, M. B. Claase, P. P. M. Aarts, A. E. Rowan, A. P. H. J. Schenning, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7009–7016.
- [10] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Bläser, R. Boese, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3673–3687.
- [11] a) M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3497–3500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3303–3306; b) F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 318–327.

- [12] a) Alkylammoniumionen-Bindung: T. Schrader, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2816–2818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2649–2651; b) T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11816–11817; c) T. Schrader, M. Herm, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 47–53; d) Guanidinium-Erkennung: T. Schrader, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1537; e) T. Schrader, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 517–520.
- [13] In einigen Fällen verschwanden die stark verschobenen Signale der Gastprotonen hinter denen der Wirtprotonen.
- [14] F. Mohamadi, N. G. I. Richards, W. C. Guida, R. Liscamp, M. Lipton, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467; W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [15] a) *The Enzymes*, Vol. XI (Hrsg.: P. Boyer), Academic Press, New York, **1975**, S. 84–89, 240; b) C. Baldock, J. B. Rafferty, A. R. Stuitje, A. R. Slabas, D. W. Rice, *J. Mol. Biol.* **1998**, *284*, 1529–1546; c) M. Otagiri, G. Kurisu, S. Ui, Y. Takusagawa, M. Ohkuma, T. Kudo, M. Kusunoki, *J. Biochem.* **2001**, *129*, 205–208.
- [16] M. Kamieth, F.-G. Klärner, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 245–251.
- [17] Calixarene können quartäre Ammoniumionen über Kation- π -Wechselwirkungen binden: a) R. Nakamura, A. Ikeda, L. D. Sarson, S. Shinkai, *Supramol. Chem.* **1998**, *9*, 25–29; b) G. Arena, A. Casnati, A. Contino, G. G. Lombardo, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 738–744; c) G. Arena, A. Contino, T. Fujimoto, D. Sciotto, Y. Aoyama, *Supramol. Chem.* **1999**, *10*, 279–288; A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2325–2334.

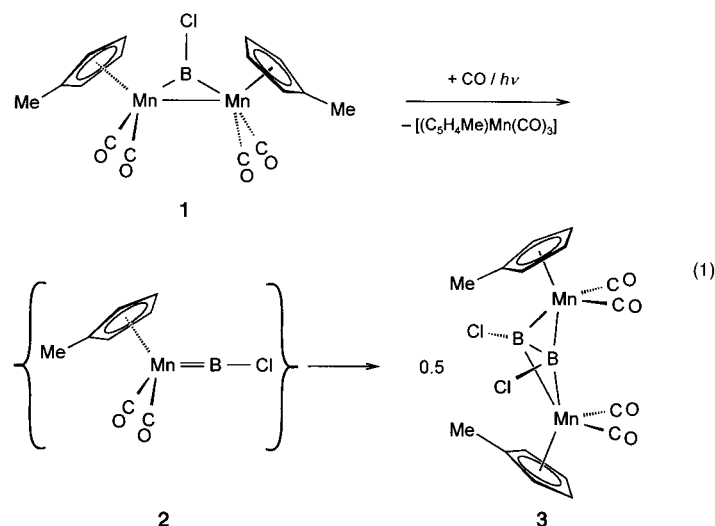
Von klassischen zu nichtklassischen Metall-Bor-Bindungen: Synthese und Struktur eines neuartigen Metallaborans**

Holger Braunschweig,* Miriam Colling, Chunhua Hu und Krzysztof Radacki

Metallaborane wie Borylenkomplexe weisen direkte Metall-Bor-Wechselwirkungen auf – die Natur dieser Bindungen ist jedoch unterschiedlich: Borylenliganden BR koordinieren über klassische, elektronenpräzise Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen an ein oder zwei Metallzentren, während das Clustergerüst eines Metallaborans durch nichtklassische, elektronendefiziente Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen charakterisiert ist.^[1] Bei den Metallaboranen handelt es sich um eine lange bekannte und wohl etablierte Verbindungsklasse mit mehreren hundert Beispielen.^[2] Im Gegensatz dazu konnten Komplexe mit verbrückenden^[1b] wie auch terminalen Borylenliganden erst in jüngster Zeit realisiert werden – im letzteren Fall wurde seit 1998 lediglich über fünf

strukturell charakterisierte Komplexe berichtet.^[1d, 3] Trotz der enormen Vielfalt an Metallaboranen sind bestimmte Struktur motive, wie das *nido*-Deltaeder mit vier Gerüstatomen, bisher nicht beschrieben worden. Wir konnten jetzt das erste *nido*-Metallaboran mit „Schmetterlings“-Struktur erhalten und damit auch erstmals beide Klassen Metall- und Borhaltiger Verbindungen über einen Syntheseweg verknüpfen.

Die Bestrahlung des Borylenkomplexes $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ **1**^[4] in Hexan unter CO bei -30°C liefert den Komplex **3** (37 % Ausb., orangefarbener, kristalliner und luftunempfindlicher Feststoff) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ [Gl. (1)]. Obwohl der genaue Mechanismus, der zu **3** führt, noch unbekannt ist, ist der terminale



(Chlorborylen)komplex **2** ein denkbare Intermediat, welches durch Addition von CO an ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment der Ausgangsverbindung entstehen und zum Endprodukt dimerisieren könnte. Diese Annahme stützt sich auf das ¹¹B-NMR-spektroskopisch festgestellte Fehlen Borhaltiger Nebenprodukte in der Reaktionslösung und auf die stöchiometrische Bildung von Methylcymantren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3]$, welches ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. **3** zeichnet sich durch gute Löslichkeit in allen gängigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Die Photochemie des Komplexes **1** unterscheidet sich somit deutlich von der terminaler (Aminoborylen)komplexe des Typs $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}=\text{NR}_2]$, die bei -30°C photochemisch induziert das Aminoborylen $\text{B}=\text{NR}_2$ auf ein anderes Metallatom, z.B. Chrom, übertragen.^[3d] Bestrahlung von **1** in Gegenwart von $[(\text{OC})_5\text{ML}]$ (M = Cr, Mo, W; L = CO, NMe₃) lieferte dagegen keinen Anhaltspunkt für eine Transmetallierung von Chlorborylen B–Cl. Die eingesetzten Carbonylkomplexe dienten lediglich als Quelle für CO, sodass ebenfalls **3** als einziges Borhaltiges Produkt entstand, allerdings in wesentlich niedrigerer Ausbeute.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren einer Lösung von **3** weisen jeweils einfache Signalsätze für die beiden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragmente auf, und das ¹¹B-NMR-Spektrum enthält ein deutlich entschirmtes Signal bei $\delta = 142.4$, das damit in einem ähnlichen Bereich liegt, wie das des Borylenkom-

[*] Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki
Department of Chemistry
Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44)20-7594-5900
E-mail: h.braunschweig@ic.ac.uk

M. Colling, Dr. C. Hu
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Aachen
52056 Aachen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem EPSRC und der Royal Society unterstützt. Wir danken dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für großzügige Überlassung von Rechenzeit. H.B. dankt Professor T. P. Fehlner (Notre Dame) für hilfreiche Diskussionen.