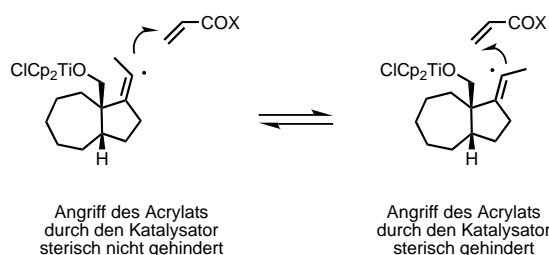


Somit ermöglichen unsere modifizierten Reaktionsbedingungen die Bildung von Vinylradikalen, welche intermolekular C-C-Bindungen knüpfen können. Die bisher erzielten Ergebnisse lassen schließen, dass Vinylradikale für die hoch stereoselektive Synthese von nichtfunktionalisierten tri- und tetrasubstituierten Olefinen gut geeignet sind. Tetrasubstituierte Olefine sind mit anderen Methoden oft schwierig stereoselektiv herzustellen. Eine mögliche Erklärung für die Selektivität der Umsetzung des schnell invertierenden Vinylradikals ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2. Mögliche Erklärung für die Diastereoselektivität der Vinylradikaladditionen.

Interessanterweise kann die Reduktion der gleichen Vinylradikale mit unterschiedlicher Selektivität verlaufen (zwischen 65:35 und 77:23). Daher sind die sterischen Interaktionen des Katalysators und des Acrylats als Radikalacceptor essentiell für eine hohe Stereoselektivität.

Einzig bei der Synthese von trisubstituierten Olefinen erhielten wir geringe Mengen (3–10 %) des Cyclisierungsprodukts. In diesen Fällen wurde das reaktivere disubstituierte Vinylradikal gebildet. Unsere Reaktion ist aber nicht beschränkt auf Acrylate als Radikalacceptoren. Acrylamide eignen sich ebenfalls. Tetrahydrofurane, z.B. **17**, können effektiv synthetisiert werden. Die Synthese von **12** verläuft reibungslos mit passabler Ausbeute. Verbindungen dieser Art können als Modelle für die C- und D-Ringe mit weiter funktionalisierbarer Doppelbindung für modifizierte Steroide dienen. Sie sollten deshalb von allgemeinem Interesse für die Synthese wichtiger biologisch aktiver Verbindungen sein.

Wir konnten also zeigen, dass unsere radikalische Domino-Reaktion auf Basis der Titanocen-katalysierten Epoxidringöffnung durch Verwendung von Vinylradikalen zur hoch stereoselektiven intermolekularen Synthese von tri- und tetrasubstituierten Olefinen verwendet werden kann.

Eingegangen am 4. Februar 2002 [Z18649]

- [1] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 259.
- [2] a) A. Gansäuer, M. Pierobon, H. Bluhm, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 101; b) A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12849; c) A. Gansäuer, T. Lauterbach, H. Bluhm, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2909; d) A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2771; e) A. Gansäuer, M. Pierobon, H. Bluhm, *Synthesis* **2001**, 2500.
- [3] Umfassende Besprechung der Faktoren, die die Selektivität beeinflussen: H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1340.

- [4] Dieses Konzept wird relativ selten angewendet. Beispiele und Übersicht: a) G. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 303; b) G. Stork, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 149; c) M. Journet, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3085; d) J. C. Lopez, A. M. Gomez, B. Fraser-Reid, *Chem. Commun.* **1993**, 762; e) R. N. Saicic, Z. Cekovic, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7845.
- [5] Vinylradikale wurden in Cyclisierungs-Reaktionen und in Atom-Transfer-Reaktionen eingesetzt: a) G. Stork, R. Mook, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3720; b) M. R. Elliot, A.-L. Dhiman, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3427; c) L. Fensterbank, E. Mainetti, P. Devin, M. Malacria, *Synlett* **2000**, 1342; d) A. Martinez-Grau, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8332; e) D. L. J. Clive, M. Cantin, *Chem. Commun.* **1995**, 319; f) D. L. J. Clive, W. Yang, *Chem. Commun.* **1996**, 1605; g) A. Martinez-Grau, D. P. Curran, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5679. Beispiel für die bimolekulare Generierung von Vinylradikalen: h) J. O. Metzger, F. Bangert, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 673. Verwendung von tributylstannyl- und phenylselenylsubstituierten Vinylradikalen in intermolekularen Additionen: i) A. Ogawa, I. Ogawa, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7682; j) K. Miura, H. Saito, D. Itoh, T. Matsuda, N. Fujisawa, D. Wang, A. Hosomi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3348; k) K. Miura, H. Saito, N. Fujisawa, D. Wang, H. Nishikori, A. Hosomi, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4055.
- [6] Typische Synthesevorschrift: Herstellung von **7**: Collidinhydrochlorid (394 mg, 2.50 mmol), Zink (131 mg, 2.00 mmol), [TiCl₂Cp₂] (25 mg, 0.10 mmol), Acrylnitril (0.60 mL, 9.00 mmol) und Epoxid **5** (180 mg, 1.00 mmol) wurden in THF (10 mL) gemischt. Die Mischung wurde für 65 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 15 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde durch SiO₂-Flash-Chromatographie gereinigt (22 cm, Ø2 cm, AcOEt:Cyclohexan (97:3)–(20:80), 20 mL). Es wurden drei Diastereomere des gewünschten Produkts als blassgelbe Öle erhalten: *cis*-**7** (71 mg, 30 %) und *trans*-**7** (112 mg, 48 %, d.r. = 92:8); Gesamtausbeute: 78 %, d.r. = 56:39:5. Edukt (25 mg, 14 %) konnte auch wiedergewonnen werden. Spektren siehe Hintergrundinformationen.
- [7] a) B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3267; b) B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3160.
- [8] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3925.
- [9] Vinylradikale: T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 986; Arylradikale: J. C. Scaiano, L. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3609; S. J. Garden, D. V. Avila, A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, J. Luszyk, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 805.

Bilden Isopropyl- und *tert*-Butylkationen π -Komplexe mit Benzol?*

Dietmar Heidrich*

Die Frage nach der Bildung von π -Komplexen bei elektrophilen aromatischen Substitutionen (EAS) beschäftigt die Chemie seit langem.^[1–4] Die Klärung dieser Frage hat grundsätzliche Bedeutung für die Aufstellung des Mechanismus der EAS und damit für die Interpretation kinetischer Daten. Bei der Beurteilung von Komplexbildungen spielt die Quantenchemie eine Schlüsselrolle. In dieser Zuschrift beschäftigen wir uns mit der Identifizierung von π -Komplexen, die sich aus Benzol und Carbokationen bilden sollen.

[*] Prof. Dr. D. Heidrich

Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49)341-97-36099
E-mail: heidrich@informatik.uni-leipzig.de

[**] Herrn A. Rost (Rechenzentrum) wird für technische Unterstützung gedankt.

Betrachten wir zunächst die Struktur des protonierten Benzols. π -Komplexe des Benzols waren auf der Benzol- H^+ -Potentialfläche nicht nachweisbar. Das einzige Minimum ist dort der σ -Komplex (Benzeniumion).^[5,6] Letzteres wurde experimentell sowohl bei massenspektrometrischen Untersuchungen^[7] als auch in Supersäuren nachgewiesen.^[8] Eine „Face“-Protonierung erfolgt nicht.^[5,6] Die Frage ist nun, ob sich auch bei der Reaktion von Carbokationen mit Benzol qualitativ ähnliche Strukturen wie bei der Protonierung bilden?

Der Angriff von CH_3^+ auf Benzol führt ebenfalls barriereelos zum σ -Komplex.^[9] Unsere quantenchemischen Untersuchungen liefern auch für die Wechselwirkung des Isopropylkations mit Benzol kein π -Komplexintermediat. (Ohne Einschluss der Elektronenkorrelation wurde allerdings ein abweichendes Ergebnis erhalten^[10].) Das („nackte“) Isopropylkation nähert sich wie CH_3^+ barriereelos dem Benzol-Molekül und bildet den σ -Komplex **1a** (Abbildung 1). In einer

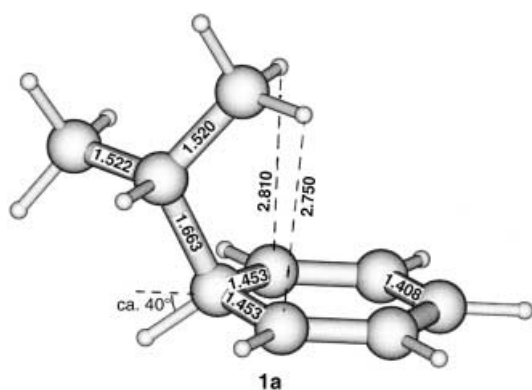


Abbildung 1. σ -Komplex **1a** des Isopropylkations mit Benzol (C_1 -Symmetrie).

theoretischen Arbeit zur Alkylierung von Naphthalin^[11] wurde die π -Komplexbildung nicht erfasst. Für den Angriff des *tert*-Butylkations (tBu^+) auf Benzol erhalten wir aber den π -Komplex **3**, der dem σ -Komplex **4** vorangeht (Abbildung 2). Anders als in Lit. [10] beschrieben ist das kationische Agens nicht über dem Ringzentrum angeordnet. Die „Face“-Struktur **5a** (C_3) liegt – wie bei Benzol- H^+ – auf einem Sattelpunkt vom Index 2 und ist $\Delta H^\circ(0) = 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (rund 7 kcal mol^{-1} bezogen auf ΔE_{pot} , Tabelle 1) instabiler als der σ -Komplex. Weitere drei Quasi-„Face“-Strukturen **5b** (C_s) sind Sattelpunkte vom Index 1 und $\Delta H^\circ(0) = 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstiger als der σ -Komplex (6 kcal mol^{-1} bezogen auf ΔE_{pot}). Im π -Komplex ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des tBu^+ (definiert durch die Position des zentralen $C(\delta^+)$ -Atoms, C_{tBu^+}) über den C-Atomen und deren Ringbindungen am größten. Direkt über den C-Atomen (Abstand $C_{tBu^+}-C_{\text{Benzol}} = 3.02 \text{ Å}$) ergibt sich eine (vernachlässigbar) höhere Stabilität von $-0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber der Anordnung von C_{tBu^+} über einer C-C-Benzolbindung (Abstand 3.10 Å). Mit anderen Worten, es bildet sich ein nahezu nichtstarrer π -Komplex mit tBu^+ , wobei die C_{tBu^+} -Position über dem delokalisierten π -Elektronengürtel nicht festzulegen ist. Der π -Komplex wird somit gut repräsentiert durch die für reale

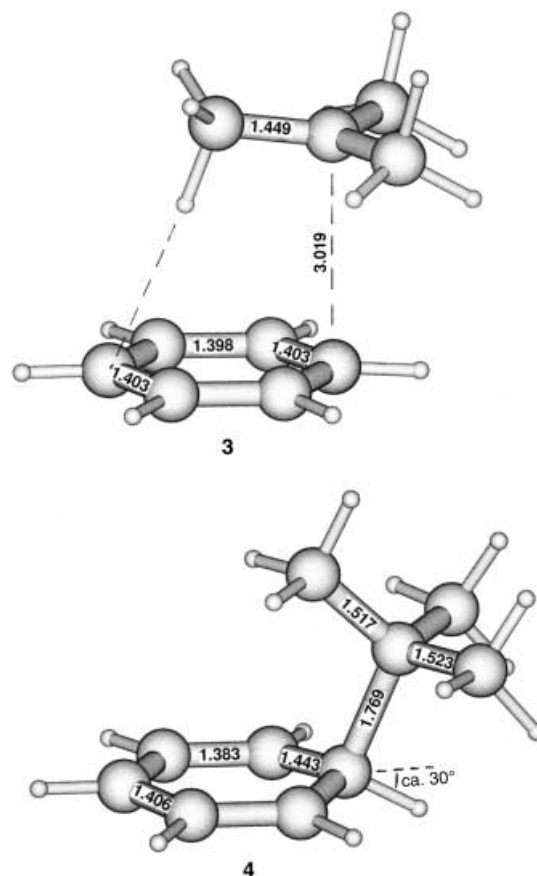
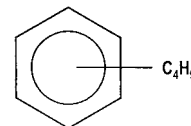


Abbildung 2. π -Komplex **3** (C_s -Symmetrie) und σ -Komplex **4** (C_s -Symmetrie) des Systems Benzol-*tert*-Butylkation (Nummerierung nach Tabelle 1; Bindungslängen [Å], Winkel [°]).

oder vermutete π -Komplexe von Kationen mit Benzol häufig genutzte Schreibweise (siehe Lit. [1]).

Diese Schreibweise demonstriert hier die nahezu ungebremte Mobilität des tBu^+ entlang der Benzol-Peripherie (die Formel ist aber nicht für H^+ verwendbar, das keinen π -Komplex mit Benzol bildet!). Die Bindungsenergie des tBu^+ ist dabei $\Delta H^\circ(0) = -13.4$ ($\Delta E_{\text{pot}} = -15.5$) kcal mol^{-1} und wird durch Berücksichtigung des Basisatz-Superpositions-Fehlers korrigiert auf -10 (-12) kcal mol^{-1} (Tabelle 1). Die tBu^+ -Untereinheit bleibt nahezu eben und die positive Ladung ist noch am tBu^+ lokalisiert, was die Isomerisierungen in der Seitenkette erklärt.^[14]



Die π -Komplexbildung läuft wie folgt ab: Bei der Annäherung des zentralen C-Atoms C_{tBu^+} (mit einer Ladung von ungefähr $+0.5$ nach Mulliken) auf etwa 3 Å an den π -Elektronengürtel des Benzols gewinnt das System Energie, die von elektrostatischer Natur ist (Ion-Molekül-Wechselwirkung). Hierbei spielt die Polarisierung der π -Elektronenwolke eine entscheidende Rolle. Wesentlich ist aber, dass sich auf der Gegenseite des Rings gleichzeitig eine Wasserstoffbrücke (2.35 Å) zwischen einem (positivierten) H-Atom der tBu^+ - CH_3 -Gruppe und dem π -Elektronengürtel bildet (siehe Abbildung 1), die den π -Komplex auf der angegebenen Distanz stabilisiert. Nach dem Lösen der Wasserstoffbrü-

Tabelle 1. Ausgewählte Gesamtenergien E_t und Relativenergien ΔE_{pot} und $\Delta H^\circ(0)$.^[a]

Struktur/Verbindung	Symm.	E_t [Hartree] (Index) ^[b]	E_{ZPV} [kcal mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ(0)/\Delta E_{\text{pot}}$ [kcal mol ⁻¹]
Benzol	C_{6h}	-231.519173 (0)	62.7	PA ^[c]
Propen	C_s	-117.510856 (0)	51.1	PA
Isobuten	C_{2v}	-156.699867 (0)	69.2	PA
<i>i</i> Pr-Kation	C_2	-117.801025 (0)	56.7	
<i>t</i> Bu-Kation	C_1	-157.012347 (0)	75.0	
	$C_1^{[d]}$	-157.012367 (0)	75.1	
<i>Benzol + iPr-Kation:</i>				
σ -Komplex ^[e]	1a	C_1	-349.372478 (0)	125.1
	1b	C_s	-349.371103 (0)	125.4
ÜZ (σ - σ)	2	C_s	-349.356516 (1)	124.4
<i>Benzol + tBu-Kation:</i>				
π -Komplex	3	C_s	-388.556170 (0)	139.8
σ -Komplex	4	C_s	-388.561898 (0)	142.9
„Face“-Struktur	5a	C_3	-388.550995 (2)	138.6
Quasi-„Face“- ^[h]	5b	C_s	-388.552265 (1)	139.0
ÜZ (π - σ)	6	C_1	-388.554350 (1)	140.4
ÜZ (π - π) ^[i]	7	C_s	-388.555902 (1)	139.8

[a] $\Delta H^\circ(0)$ berücksichtigt die Nullpunktschwingungsenergie E_{ZPV} mit MP2/6-31 + G** (fc) (Lit. [12]); die Methode gilt als zuverlässig für Berechnungen in der Carbokationen-Chemie (Lit. [13]). [b] Index des stationären Punkts (Zahl der negativen Eigenwerte der Kraftkonstantenmatrix). [c] Protonenaffinitäten. [d] Pyramidale *t*Bu-Gruppe. [e] **1a**: Abbildung 1, **1b**: Beide CH_3 -Gruppen weisen symmetrisch vom Ring weg. [f] $\Delta H^\circ(0)/\Delta E_{\text{pot}}$ -Werte mit Kurznotation der Energiedifferenzen, z. B. face- $\sigma = E(\text{„Face“}) - E(\sigma\text{-Komplex})$, barr = Barriere, mon = Monomere usw. [g] BSSE-korrigiert. [h] Zusätzlich zur „Face“-Anordnung **5a** (C_3) gibt es noch Quasi-„Face“-Strukturen **5b** (C_s), die auch keine Minima sind; hier ist C_{tBu^+} etwa 0.3 Å zu einer C-C-Bindung des Rings verschoben. [i] Die Energien der (π - π)-Übergangszustandsstruktur sind fast identisch mit denen von **3**, die Barriere ist vernachlässigbar (0.2 kcal mol⁻¹, $\nu_i = 231 \text{ cm}^{-1}$). Zwischen zwei σ -Komplexen gibt es keinen direkten ÜZ: *t*Bu⁺ wandert über ÜZ(σ - π) in den „ π -Elektronengürtel“ und kann von dort die σ -Komplexe über ÜZ(π - σ) erreichen. ÜZ = Übergangszustand.

ckenbindung durch Rotation der CH_3 -Gruppe über dem Benzolring (Abbildung 3) kann durch weitere Näherung des C_{tBu^+} an ein Benzolkohlenstoffatom Bindungsenergie gewonnen und der σ -Komplex gebildet werden ($\text{C}_{\text{tBu}^+}\cdots\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Abstand: 1.77 Å). Der Energiegewinn ist jedoch limitiert wegen der zunehmenden sterischen Hinderung und der wachsenden Nullpunktschwingungsenergie.

Es ist wichtig, dass die Bildung des σ -Komplexes eine dem π -Komplex ähnliche Bindungsenergie liefert und damit eine ausreichende energetische Gleichwertigkeit beider Komplexe

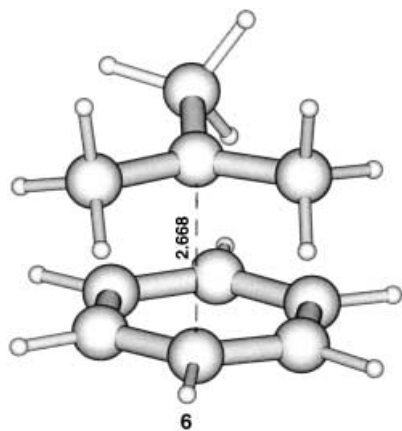


Abbildung 3. Benzol-*tert*-Butylkation: Übergangszustand **6** (C_1 -Symmetrie) zwischen π - und σ -Komplexen. Die Ansicht entspricht einem Blick von rechts auf **3** in Abbildung 2, um die Rotation der hinteren CH_3 -Gruppe zu zeigen.

erreicht wird (trotz der großen Unterschiede im Abstand der Komplexkomponenten). Wie erwartet zeigt die σ -Komplexierung mit dem Isopropylkation eine wesentlich größere Bindungsenergie $\Delta H^\circ(0) = -27.1$ und $\Delta E_{\text{pot}} = -32.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 1). Im steilen Energieabfall zum σ -Komplex verschwindet hier der π -Komplex. Bei Elektronenmangel-Arenen könnte für das Isopropylkation die Wahrscheinlichkeit einer π -Komplexbildung steigen.^[14b]

Die Energien der Übergangsstrukturen (Abbildung 3) zwischen dem π - und σ -Komplex des $[\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_6]^+$ -Systems mit einem $\text{C}_{\text{tBu}^+}\cdots\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Abstand von 2.68 Å liegen bei $\Delta H^\circ(0) = 1.7$ und $\Delta E_{\text{pot}}^\ddagger = 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Umgekehrt, d. h. beim Übergang vom σ - zum π -Komplex, ist die Barriere etwas größer: $\Delta H^\circ(0) = 2.2$ und $\Delta E_{\text{pot}}^\ddagger = 4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 1). Es ist also von einem kurzlebigen π -Komplexintermediat auszugehen. Die *t*Bu⁺-Verschiebungen von einem *ipso*- σ -Komplex zum nächsten erfordern den Weg zurück in die π -Komplexregion. Einmal in der π -Komplexregion angekommen, kann jeder andere σ -Komplex über die π - σ -Barriere erreicht werden. Abbildung 4 zeigt das Energieprofil.

Im System Benzol-*tert*-Butylkation kann somit ein früher π -Komplex mit nicht festlegbarer Anbindung an die π -Überlappungsregion des Benzolrings gebildet werden. Die Wechselwirkungen sind elektrostatischer Natur, und eine Wasserstoffbrücke hält *t*Bu⁺ auf einer 3 Å-Distanz zum Benzolring. Die Energiebarriere beim Übergang zum σ -Komplex resultiert im Wesentlichen aus dem Verlust der Wasserstoffbrücke zwischen den Reaktanten durch Rotation des H-Donors, der CH_3 -Gruppe des *t*Bu⁺.

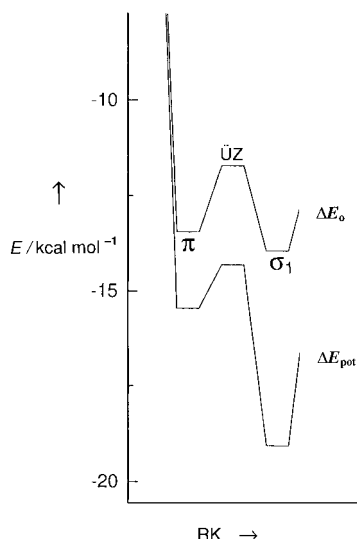


Abbildung 4. Energieprofil der Gasphasenreaktion von Benzol mit $C_4H_9^+$ ausgehend von der π -Komplexbildung und dem folgenden Übergangszustand zum σ -Komplex; $E(\text{Benzol} + t\text{Bu}^+) = \text{Nullpunkt}$. Die obere Kurve repräsentiert die Nullpunktenergien (= gute Näherung an die relativen Enthalpien); zusätzlich sind die potentiellen Energien angegeben.

Unsere Resultate sind in Übereinstimmung mit jenen der Gasphasen-EAS mit Alkylkationen, die auf der Basis massenspektrometrischer^[14–16] und radiolytischer Methoden^[17] erhalten wurden. Holman und Gross zeigten, dass die σ - und π -Komplexe als ineinander umwandelbare Spezies koexistieren können, wobei die Existenz der π -Komplexe für Reaktionen mit großen Carbokationen wie Butyl- und Pentylkationen eindeutig wird.^[14a] Die beträchtliche π -Komplekstabilisierung (hier etwa 10 kcal mol^{-1}) hat auch Bedeutung für die Bildung von Intermediaten in enzymatischen Reaktionen.^[9] Für kondensierte Systeme ist anzumerken, dass über die Existenz der π -Komplexe nur bedingt auf der Grundlage der Gasphasenchemie ionischer Elektrophile entschieden werden kann. Die umfangreichen indirekten Beweise, die Olah^[2] vorlegte, sind aber ein bedeutender Hinweis für die Existenz von π -Komplexen auch in Lösung, d. h., wir können durchaus von einer qualitativen Ähnlichkeit der Strukturbildung in der Ion-Molekülreaktion (Gas) und beim entsprechenden elektrophilen Angriff in bestimmten Reaktionslösungen ausgehen.

Eingegangen am 13. März 2002 [Z18881]

- [1] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1946**, 777–781; *Molecular Rearrangements, Part I* (Hrsg.: P. de Mayo), Wiley-Interscience, New York, **1963**.
- [2] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 240–248.
- [3] a) H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie, Vol. 1*, Salle & Sauerländer, Frankfurt, **1992**; b) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] a) M. S. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6807–6818, zit. Lit.; b) K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145–4185, zit. Lit.
- [5] D. Heidrich, M. Grimmer, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, *9*, 923–940; D. Heidrich, P. Hobza, P. Čarský, R. Zahradník, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1978**, *43*, 3020–3023.
- [6] W. C. Ermler, R. S. Mulliken, E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 388–394; H.-J. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3479–3486; S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987–6988, zit. Lit.

- [7] D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 583–630.
- [8] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelley, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2034–2043.
- [9] P. C. Miklis, R. Ditchfield, T. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10482–10489.
- [10] D. Berthomieu, V. Brenner, G. Ohanessian, J. P. Denhez, P. Millié, H. E. Audier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 712–720.
- [11] G. Tasi, F. Mizukami, M. Toba, S. Niwa, I. Palinko, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1337–1345.
- [12] Gaussian 98 (Revision A.9), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, 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, A. G. Baboul, 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. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [13] z. B. D. Heidrich, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1149–1163; D. Heidrich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2209–2211.
- [14] a) R. W. Holman, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3560–3565; b) R. W. Holman, T. Eary, E. Whittle, M. L. Gross, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2187–2193.
- [15] a) U. Filges, H. F. Grützmacher, *Org. Mass Spectrom.* **1986**, *21*, 673–680; b) D. Berthomieu, H. D. Audier, C. Monteiro, J. P. Denhez, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 415–420; c) D. Kuck, C. Matthias, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1901–1903; d) D. Berthomieu, H. D. Audier, J. P. Denhez, C. Monteiro, P. Mourgues, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 271–275.
- [16] In Lit. [15d] werden ICR-Daten über die Existenz des Isopropylkation- π -Komplexes interpretiert.
- [17] F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215–222; siehe auch F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776–6784.

Ligandendesign und Biokonjugation kolloidaler Gold-Nanopartikel**

Andrea Schroedter und Horst Weller*

Die Verknüpfung von anorganischen Nanopartikeln mit biologischen Molekülen hat in jüngster Zeit ein rasch expandierendes Forschungsgebiet geschaffen, in dem zahlreiche Aspekte der Biosensorik, der medizinischen Diagnostik und Wirkstoff-Freisetzung bis hin zu grundlegenden Untersuchungen im Bereich der sich selbstorganisierenden Nanoelektronik behandelt werden.^[1] Als ein prominentes Beispiel sei hier die Markierung biologischer Substrate mit Edel-

[*] Prof. Dr. H. Weller, A. Schroedter
Institut für Physikalische Chemie
Universität Hamburg
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)
Fax: (+49)40-42838-3452
E-mail: weller@chemie.uni-hamburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union im Rahmen des „Information Society Technologies“ Programmes gefördert. Herrn A. Kornowsky danken wir für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

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