

**Stichworte:** Cosensibilisierung · Oxidative Fragmentierungen · Photoelektronentransfer · Radikaladditionen · Sensibilisierung

- [1] Zum PET siehe J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 825; *Synthesis* **1989**, 233.
- [2] Zur PET-induzierten oxidativen Fragmentierung siehe A. Albini, M. Mella, M. Freccero, *Tetrahedron* **1994**, 50, 575.
- [3] Bisher gelangen nur ADC- und NDC-sensibilisierte Radikalcyclisierungen: W. Xu, Y. T. Jeon, E. Hasegawa, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 406; Y. T. Jeon, C.-P. Lee, P. S. Mariano, *ibid.* **1991**, 113, 8847; S. K. Khim, P. S. Mariano, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 999; G. Pandey, G. D. Reddy, G. Kumaraswamy, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8185. Berichtet wurde auch von einer ADC-sensibilisierten Addition von *N*-(Trimethylsilyl)methyl-*N,N*-diethylamin an Cyclohexanon und 4,4-Dimethylcyclohexanon ohne Nennung von Ausbeuten. Bei dieser Reaktion entsteht nach Angaben der Autoren ein Tms-haltiges und ein Tms-freies Additionsprodukt: E. Hasegawa, W. Xu, P. S. Mariano, U.-C. Yoon, J.-U. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8099; siehe auch X.-M. Zhang, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1655.
- [4] Die  $\alpha$ -Silylcarbamate wurden durch Alkylierung primärer Amine mit  $\alpha$ -Halogenalkylsilanen und anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester synthetisiert.
- [5] Reduktionspotentiale der wichtigsten Sensibilisatoren: H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1992**, 163, 131.
- [6] Oxidation von  $\alpha$ -Silylcarbamaten: J. Yoshida, S. Ioe, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6621.
- [7] Zur Redoxphotosensibilisierung siehe S. Tazuke, N. Kitamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 515; T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4499.
- [8] Die Desilylierung von Amin-Radikalkationen läßt sich durch Silophile wie MeOH beschleunigen: X. Zhang, S.-R. Yeh, S. Hong, M. Freccero, A. Albini, D. E. Falvey, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4211.
- [9] Diese Reaktion kann auch gezielt zur Desilylierung und z.B. Einführung von Deuteriumatomen genutzt werden. Die ADC/BP-sensibilisierte Belichtung von **1** in MeCN liefert die Tms/H-Austauschverbindung als Hauptprodukt.
- [10] Addition von Radikalen an Alkene: B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 753.
- [11] Die Geschwindigkeit des Zutropfens von Lösungen von *N*-Methylmaleinimid in MeCN/MeOH wurde variiert und die Ausbeuten über Gaschromatographie bestimmt (siehe experimenteller Teil).
- [12] 10 mg **1** (0.04 mmol), 12 mg Maleinsäuredimethylester (0.08 mmol) und ca. 0.1 mmol Sensibilisator wurden jeweils in 4 mL MeCN/MeOH 3/1 über einen Zeitraum von 3 h belichtet und die Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.
- [13] Pyrylium- und Pyridiniumsalze als Sensibilisatoren für PET-Reaktionen: M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1671.
- [14] 2,4,6-Trianisylpyryliumtetrafluoroborat (TAP) ist ungeeignet. Dieser Sensibilisator kann das intermediär auftretende Primärradikal aus dem elektronischen Grundzustand heraus oxidieren. So erhielten wir bei TAP-sensibilisierter Belichtung von **1** in MeCN/MeOH als Hauptreaktion den Austausch der Silylgruppe gegen eine Methoxygruppe.
- [15] Effektiver ET mit ADC/BP: I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4290.

## Der erste zweikernige Komplex mit niedervalentem Samarium und kurzer Sm-Sm-Bindung\*\*

Jae-Inh Song und Sandro Gambarotta\*

Während des letzten Jahrzehnts wurde eine beeindruckende Vielfalt von Umsetzungen entdeckt<sup>[1]</sup>, an denen zweiwertiges Samarium beteiligt war. Dies wirkte als Stimulus für die Synthese weiterer Samarium(II)-Komplexe, und wir beschreiben nun die Darstellung und Charakterisierung des Dimers [(OEPG)Sm<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (OEPG-H<sub>4</sub> = Octaethylporphyrinogen).

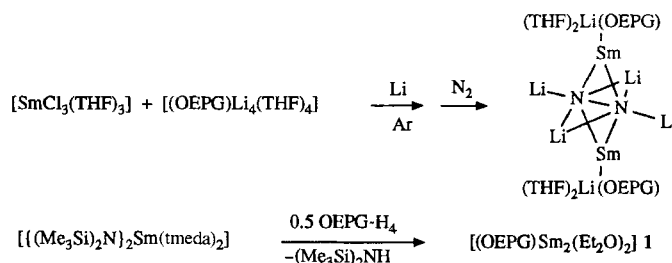
[\*] Prof. Dr. S. Gambarotta, J.-I. Song  
Department of Chemistry, University of Ottawa  
Ottawa, ON K1N 6N5 (Kanada)  
Telefax: Int. + 613/562-5170  
E-mail: SGAMBARO@OREO.CHEM.UOTTAWA.CA

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.

Damit liegt unserer Kenntnis nach erstmals eine Kristallstrukturanalyse eines zweikernigen Komplexes mit zweiwertigem Lanthanoid und kurzem Metall-Metall-Abstand vor. Dies ist aus zwei Gründen von besonderem Interesse:

Erstens kann das bemerkenswerte chemische Verhalten des zweiwertigen Metalls unter der Annahme einer radikalähnlichen Natur von Samarium(II)<sup>[2]</sup> gut verstanden werden. Sie ist jedoch nicht mit dessen f<sup>6</sup>-Elektronenkonfiguration erklärbar. Informationen über zweiwertige Lanthanoiden liegen zwar nicht vor, sicher ist jedoch, daß die f-Elektronen der Elektrophorenhülle verborgen sind und dort nur schwach von einem Kristallfeld beeinflußt werden. Nach neueren theoretischen Arbeiten sollen f-Orbitale dagegen eine bedeutende Rolle bei der Bildung von Metall-Metall-Bindungen in verbrückten Actinoidenkomplexen<sup>[3]</sup> spielen. Folglich wollten wir untersuchen, ob es möglich ist, Dimere von niedervalenten Lanthanoiden mit kurzer M-M-Bindung herzustellen.

Zweitens bildet sich bei der Reaktion von OEPGLi<sub>4</sub> mit [SmCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] ein Komplex, der nach Reduktion einen zweikernigen Komplex mit side-on gebundenem Distickstoff liefert<sup>[4]</sup>. Wie die Kristallstrukturanalyse ergab, ist der Distickstoffligand in einem Sm<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>-Oktaeder eingeschlossen (Schema 1). Der sehr große N-N-Abstand (1.525 Å) deutet auf



Schema 1. OEPG-H<sub>4</sub> = Octaethylporphyrinogen.

Distickstoff in reduzierter Form hin und unterscheidet sich stark von dem sehr kurzen N-N-Abstand (1.088 Å) in [(Cp\*<sub>2</sub>Sm)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), das ebenfalls side-on gebundenen Distickstoff<sup>[5]</sup> enthält. Außerdem führte uns die kürzlich beschriebene Side-on-Koordination von Distickstoff an eine kationische Dilithiumeinheit<sup>[6]</sup> zu der Überlegung, daß die vier Lithiumatome in [(OEPG)Sm{Li(THF)<sub>2</sub>}}<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>)] eine wichtige Rolle spielen, und zwar nicht nur bei der Bildung der zweikernigen Struktur über ein Netzwerk verbrückender Wechselwirkungen, sondern auch zur Stabilisierung des Distickstoffliganden selbst. Für die Untersuchung des Einflusses der Lithiumatome auf die Stabilisierung des Distickstoffliganden war es folglich wichtig, die Darstellung eines OEPG-Samarium(II)-Komplexes in Abwesenheit von Alkalimetallkationen zu versuchen.

Die Reaktion von [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sm(tmeda)]<sup>[7]</sup> (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin), das leicht in situ hergestellt werden kann, mit 0.5 Äquiv. OEPG-H<sub>4</sub> verlief nach Schema 1 bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub> oder Ar als Schutzgas. Die Farbe wechselte beim Mischen der Reaktanten von blauviolett nach intensiv rot, und durch Kristallisation aus Ether wurden gut ausgebildete, tiefrote, sehr luftempfindliche Kristalle der Formel **1** in zufriedenstellender Ausbeute (57 %) isoliert. Während das IR-Spektrum von **1** die charakteristischen Absorptionen des OEPG-Liganden bei 3075, 1035 und 570 cm<sup>-1</sup> zeigt, waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur breite, über einen weiten Bereich verteilte Resonanzsignale zu sehen. Die Formel von **1** wurde deshalb aus den analytischen Daten abgeleitet. Der Komplex

war sowohl im Festkörper wie in Lösung ESR-inaktiv und zeigte ungewöhnlich geringen Paramagnetismus<sup>[8]</sup> im Festkörper ( $\mu_{\text{eff}} = 1.95 \mu_{\text{B}}$  pro Dimer bei Raumtemperatur)<sup>[9]</sup>, möglicherweise ein Indiz für eine starke magnetische Kopplung. Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden in Toluol (162–288 K) durchgeführt. Die Auftragung der Daten ließ eine gute Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz und einen großen negativen Achsenabschnitt ( $\theta = -153 \text{ K}$ ) erkennen.

Die Struktur von **1** im Kristall wurde durch Röntgenbeugung<sup>[10]</sup> bestimmt. Es liegt eine annähernd lineare  $\text{Sm}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ -Einheit vor, die von dem tetraanionischen OEPG-Liganden umgeben ist (Abb. 1). Der Porphyrinogen-Ligand ist auf der

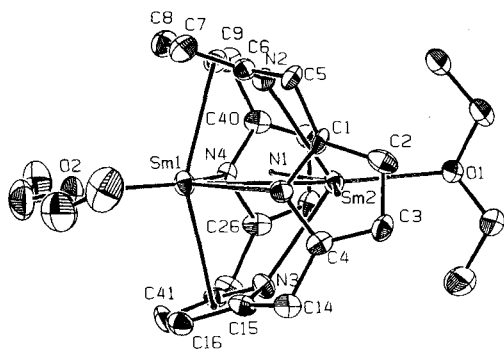


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ethylgruppen der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sm1–Sm2 3.3159(5), Sm1–N1 2.703(5), Sm1–N4 2.705(5), Sm2–N2 2.707(5), Sm2–N3 2.707(5), Sm1–N2 2.847(5), Sm1–C6 2.957(6), Sm1–C7 3.063(6), Sm1–C8 3.062(5), Sm1–C9 2.948(5), Sm1–O2 2.586(5), Sm2–O1 2.588(4), Sm1–Sm2–O1 173.5(1), Sm2–Sm1–O2 173.9(1), N1–Sm1–N4 109.8(1), N1–Sm1–O2 119.7(2), O2–Sm1–N4 130.4(1).

Sm–Sm-Verbindungsline zentriert und liegt in einer nahezu symmetrischen Konformation vor, bei der jedes im Makrocyclus gegenüberliegende Paar von Pyrrolringen annähernd parallel angeordnet ist. Jedes Ringpaar koordiniert eines der beiden Sm-Atome  $\eta^5$ -artig und bildet eine gewinkelte, samarocenartige Teilstruktur. Die beiden N-Atome sind zum zweiten Samariumatom  $\sigma$ -gebunden. Folglich sind die vier Pyrrolringe jeweils  $\eta^1, \eta^5$  an die Samariumzentren koordiniert. Das zweite Paar von Pyrrolringen ist analog an das zweite Samariumatom gebunden. Die Koordinationssphäre um jedes Sm-Atom kann als stark verzerrt trigonal-bipyramidal angesehen werden, bei der die zwei  $\sigma$ -gebundenen Stickstoffatome und das Sauerstoffatom des Ethers die äquatoriale Ebene bilden, während die beiden Schwerpunkte der  $\eta^5$ -gebundenen Ringe die axialen Positionen besetzen.

Trotz der beiden Samarium(II)-Zentren und des OEPG-Liganden kommt es in Komplex **1** zur Bildung eines kurzen Sm–Sm-Kontakts und nicht zur Koordination eines Distickstoffliganden, was darauf hinweist, daß den Lithiumkationen tatsächlich eine entscheidende Rolle in  $\text{N}_2$ -fixierenden Systemen zukommt. Kurze Metall–Metall-Abstände sind bei Lanthanoidverbindungen allerdings eher selten, trotz der Tendenz dieser Metalle, mehrkernige Aggregate zu bilden<sup>[11]</sup>. Ein Sm–Sm-Abstand von  $3.49 \text{ Å}$ <sup>[12]</sup> und ein Yb–Yb-Abstand von  $3.0 \text{ Å}$ <sup>[12]</sup> wurde in zwei Komplexen mit den dreiwertigen Metallen gefunden. Im Gegensatz dazu sind Komplexe mit zweiwertigen Lanthanoiden hauptsächlich einkernig<sup>[13]</sup>, und in den wenigen bekannten zweikernigen Komplexen sind die Metall–Metall-Abstände sehr lang<sup>[7, 14]</sup>. Im Komplex **1** ist der Sm–Sm-Abstand ( $\text{Sm1–Sm2} = 3.3159(5) \text{ Å}$ ) ziemlich kurz und könnte, verglichen mit

der Größe des  $\text{Sm}^{II}$ -Ions<sup>[15]</sup>, im bindenden Bereich liegen. Zweikernige, diamagnetische Komplexe des dreiwertigen Zirconiums (mit einem Kovalenzradius deutlich geringer als der von Samarium(II))<sup>[15]</sup> haben beispielsweise Metall–Metall-Abstände zwischen  $3.2$  und  $3.6 \text{ Å}$ <sup>[16]</sup> und sollen eine Zr–Zr-Bindung aufweisen<sup>[17]</sup>. In Analogie dazu kann möglicherweise auch aus dem kurzen Sm–Sm-Abstand in **1** in Verbindung mit dem geringen Paramagnetismus (der in Einklang mit der Formulierung eines Elektrons pro zweikernigem Komplex steht) auf eine Sm–Sm-Wechselwirkung geschlossen werden.

### Experimentelles

**1:** Nach Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  (6.0 g, 36.0 mmol) zu einer smaragdgrünen Suspension von  $[\text{SmI}_2(\text{tmeda})_2(\text{THF})]$  [18] (12.7 g, 17.9 mmol) in THF (100 mL) bei Raumtemperatur wechselte die Farbe der Lösung nach blauviolett. Die Mischung wurde dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von festem OEPG- $\text{H}_4$  (4.7 g, 8.8 mmol) bei Raumtemperatur wurde die Suspension tiefrot. Die Mischung wurde ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wieder in  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) suspendiert. Nach Filtration fielen aus der intensiv roten Lösung nach ca. 12 h Lagerung bei  $-15^\circ\text{C}$  dunkelrote Kristalle von **1** aus (5.1 g, 5.0 mmol, 57% bezogen auf OEPG). Elementaranalyse für  $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Sm}_2\text{O}_2 \cdot 0.5(\text{Et}_2\text{O})$ : ber.: C 54.02, H 7.19, N 5.48; gef.: C 53.96, H 7.17, N 5.43; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3075 (\text{w}), 1593 (\text{w}), 1261 (\text{s}), 1159 (\text{m}), 1091 (\text{vs}), 1035 (\text{s}), 1018 (\text{s}), 927 (\text{w}), 889 (\text{m}), 796 (\text{s}), 755 (\text{s})$ .

Eingegangen am 3. Mai 1995 [Z 7954]

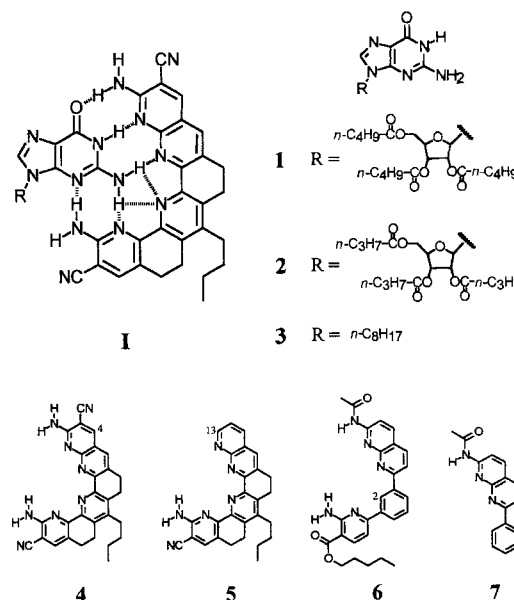
**Stichworte:** Komplexe mit makrocyclischen Liganden · Metall–Metall-Wechselwirkungen · Porphyrinoide · Samariumverbindungen

- [1] a) W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3592; b) W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2772; c) *ibid.* **1986**, 108, 7440; d) N. S. Radu, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *ibid.* **1992**, 114, 8293; e) W. J. Evans, L. A. Hughes, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *ibid.* **1986**, 108, 1722; f) W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *ibid.* **1985**, 107, 3728; g) W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1988**, 7, 797; h) A. Recknagel, D. Stalke, H. W. Roesky, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 445.
- [2] a) W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 483, 21; b) A. J. Arduengo, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7927; c) W. J. Evans, D. K. Drummond, *ibid.* **1989**, 111, 3329; d) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziegler, *ibid.* **1990**, 112, 2314; e) W. J. Evans, R. A. Keyer, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 837; f) W. J. Evans, D. K. Drummond, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Organometallics* **1986**, 5, 2389.
- [3] R. H. Cayton, K. J. Novo-Gradac, B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2265.
- [4] J. Jubb, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4477.
- [5] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877.
- [6] J. Ho, R. J. Drake, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3792.
- [7] I. I. Song, S. Gambarotta, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] W. J. Evans, M. A. Hozbor, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 299.
- [9]  $\chi_{\text{M}} = 1.36 \text{ cgsu}$ , gemessen bei Raumtemperatur mit einer magnetischen Waage von Johnson Matthey.
- [10] Kristallstrukturdaten für **1**:  $\text{C}_{44}\text{H}_{73}\text{O}_{2.5}\text{Sm}_2\text{N}_4$ ,  $M = 1022.91$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.810(1)$ ,  $b = 18.817(1)$ ,  $c = 11.122(1) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 92.214(9)$ ,  $\beta = 103.88(1)$ ,  $\gamma = 101.82(1)^\circ$ ,  $V = 2338.3(8) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.453 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 23.35 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1041$ ,  $R = 0.028$  ( $R_{\text{w}} = 0.047$ ),  $S = 2.31$  für 485 Parameter und 5289 symmetrieunabhängige Reflexe. Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Alle H-Atome konnten aus Fourier-Differenzkarten lokalisiert werden. Auf die Daten wurden Absorptionskorrekturen (DIFABS) angewendet. Im Kristallgitter wurde ein halbes Molekül Ether gefunden. Die beiden  $\alpha$ -C-Atome (C46 und C47) sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde durch willkürliche Annahme einer 50% Besetzung jedes fehlgeordneten Atoms modelliert. Eine deutliche Verbesserung der Konvergenz bestätigte die Güte des Modells. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Zum Beispiel: a) D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent-Hollis, J. C. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5903; b) W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *ibid.* **1994**, 33, 3072; c) D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8461; d) C. J. Burns, D. J. Berg, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 272.

- [12] W. J. Evans, D. K. Drummond, R. L. Chamberlain, R. J. Doedens, S. G. Bott, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4983.
- [13] a) V. Chebolou, R. R. Whittle, A. Sen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3082; b) J. P. White, H. Deng, E. P. Boyd, J. Gallucci, S. G. Shore, *ibid.* **1994**, *33*, 1683; c) T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *ibid.* **1984**, *23*, 2271; d) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 112; e) G. W. Watt, E. W. Gillow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 775; f) A. Recknagel, A. Steiner, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 315; g) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *ibid.* **1991**, *414*, 327.
- [14] a) W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Coi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 941; b) J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Organometallics* **1993**, *12*, 4286; c) M. Wedler, A. Recknagel, J. W. Gilje, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 295; d) W. J. Evans, H. Anwander, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5; e) L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *ibid.* **1994**, *33*, 5302.
- [15] a) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, Interscience, New York, **1988**.
- [16] a) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, C. S. Day, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 184; b) F. A. Cotton, M. Shang, W. A. Wojtczak, *ibid.* **1991**, *30*, 3670; c) F. A. Cotton, M. P. Diebold, P. A. Kibala, *ibid.* **1988**, *27*, 799; d) M. Y. Chiang, S. Gambarotta, F. van Bolhuis, *Organometallics* **1988**, *7*, 1864; e) Y. Wielstra, S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *ibid.* **1988**, *7*, 1866; f) Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Meetsma, J. deBoer, *ibid.* **1989**, *8*, 250; g) Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Spek, *ibid.* **1989**, *8*, 2948; h) Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Spek, W. J. J. Smets, *ibid.* **1990**, *9*, 2142; i) Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. Meetsma, S. Khan, *ibid.* **1990**, *9*, 876.
- [17] a) M. Benard, M. M. Rohmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4785; b) *Organometallics* **1991**, *10*, 157; c) R. L. DeKock, M. A. Teterson, L. E. L. Reynolds, L. H. Chen, J. Baerends, P. Vernooijs, *ibid.* **1993**, *12*, 2794.
- [18] S. Gambarotta, unveröffentlicht.

dungen fest binden können. Die Komplexe werden schwächer, wenn Zahl und Vororientierung der Wasserstoffbrückendonoren- und -acceptorstellen im Rezeptor abnehmen.

Für diese Studie wurden die Guanidinderivate **1–3**<sup>[17]</sup> als Gäste gewählt und dazu die Wirtverbindungen **4–7** entworfen, um – wie in Struktur **1** für **4** gezeigt – über Wasserstoffbrücken gebundene Komplexe zu bilden. Die Rezeptoren **4–7** sind unter-



schiedlich flexibel und differieren in der Zahl ihrer Wasserstoffbrückenbindungsstellen. Dadurch wird es möglich, die entropischen und enthalpischen Anteile der Freien Bindungsenergien abzuschätzen<sup>[8]</sup>. Mit den Wirten **4** und **5** wird das Gerüst aus kondensierten Pyridineinheiten der hexagonal bindenden Rezeptoren für Harnstoff<sup>[6a, f]</sup>, Guanidinium<sup>[6d, e]</sup> und Benamidinium<sup>[6c]</sup> mit Wasserstoffbrückendonoren vom *o*-Aminonitril-typ<sup>[6a]</sup> verknüpft. Diese sind damit komplementär zu den Acceptorstellen des Guanins. Die vororientierten Rezeptoren **4** und **5** wurden nach Schema 1 aus dem Benzylidenketon **8** dargestellt<sup>[6b, e]</sup>. Schema 2 zeigt die Synthese des flexibleren Derivats **6**. Analog dazu wurde der Rezeptor **7** aus Acetophenon und 2,6-Diamino-3-pyridincarbaldehyd<sup>[17]</sup> erhalten<sup>[18]</sup>.

Binäre Mischungen aus  $\text{CDCl}_3$  und  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  erwiesen sich aus den folgenden Gründen als gute Lösungsmittel für  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens: 1) Die Gastmoleküle **1–3** und die Wirtmoleküle **4–7** sind darin über einen weiten Konzentrationsbereich löslich. 2) Das Verhältnis von  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  zu  $\text{CDCl}_3$  kann herabgesetzt werden, um Aggregationen zwischen Wirt- und Gastmolekülen zu beobachten<sup>[19]</sup>, und kann dann erhöht werden, um Bindungsstudien ohne konkurrierende Aggregationen durchzuführen. 3) Das  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$ -Verhältnis kann heraufgesetzt werden, um die Stabilität von 1:1-Komplexen zu erniedrigen und mit Titrations- und Verdünnungsmethoden Bindungskonstanten zu bestimmen<sup>[20]</sup>. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe in Tabelle 1 wurden durch Zugabe der Guanidin-Gastmoleküle zu Lösungen der Wirtmoleküle oder durch Zugabe der Wirtmoleküle zu Lösungen der Gäste ermittelt, wobei jeweils die chemischen Verschiebungen der Verbindung, deren Konzentrationen konstant waren, zur Modellierung der Komplexbildungsgleichgewichte verwendet wurden. Die Stabilitätskonstanten wurden durch Verdünnung der 1:1-Komplexe oder durch

## Hocheffektive, über Wasserstoffbrücken bindende Rezeptoren für Guanidinderivate\*\*

Thomas W. Bell\*, Zheng Hou, Steven C. Zimmerman\* und Paul A. Thiessen

Zahlreiche künstliche Rezeptoren zur Erkennung von Nucleobasen wurden entworfen und synthetisiert<sup>[1–4]</sup>. Rezeptoren, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden, vermögen Derivate von Nucleobasen in unpolaren organischen Lösungsmitteln fest zu binden<sup>[1, 2]</sup>. In polaren Lösungsmitteln werden jedoch normalerweise ionische oder solvophobe Wechselwirkungen zur starken Komplexierung von Nucleosiden und Nucleotiden benötigt<sup>[1a, b, 3, 4]</sup>. Kontakte über Wasserstoffbrückenbindungen, die entscheidend für die biomolekulare Erkennung von Guanosinphosphat<sup>[5]</sup> und anderen Nucleotiden sind, werden aber in polaren Lösungsmitteln deutlich geschwächt. Wir zeigen hier, daß Rezeptoren, die ein hexagonales Gitter bilden<sup>[6]</sup>, sogar in solchen kompetitiven Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) Guanidinderivate ausschließlich über Wasserstoffbrückenbin-

[\*] Prof. T. W. Bell<sup>[†]</sup>, Z. Hou  
 Department of Chemistry, State University of New York  
 Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)  
 Prof. S. C. Zimmerman, P. A. Thiessen  
 Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign  
 600 South Mathews Avenue, Urbana, IL 61801 (USA)  
 E-mail: Zimmerma@aries.scs.uiuc.edu

[†] Neue Adresse: Department of Chemistry/216, University of Nevada, Reno, NV 89557-0020 (USA)  
 Telefax: Int. +702/784-6804

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (GM 32937 und GM 38010).