

- [16] J. M. Veal, Y. Li, S. C. Zimmerman, C. R. Lamberson, M. Cory, G. Zon, W. D. Wilson, *Biochemistry* **1990**, 29, 10918; siehe auch: L. P. G. Wakelin, M. Romanos, T. K. Chen, E. S. Canelakis, M. J. Waring, *ibid.* **1978**, 17, 5057.
- [17] L. P. G. Wakelin, M. Romanos, T. K. Chen, D. Glaubiger, E. S. Canelakis, M. J. Waring, *Biochemistry* **1978**, 17, 5057, zit. Lit.
- [18] Vgl. z.B. a) S. Chandrasekaran, S. Kusuma, D. W. Boykin, W. D. Wilson, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 630; b) W. D. Wilson, F. A. Tanius, H.-J. Barton, R. L. Wydra, R. L. Jones, D. W. Boykin, L. Strekowski, *Anti-Cancer Drug Des.* **1990**, 5, 31.
- [19] Beispielsweise: W. A. Denny, *Anti-Cancer Drug Des.* **1989**, 4, 241.
- [20] Die  $C_{50}$ -Messungen [8] und die Schmelzpunktuntersuchungen [22] wurden – wie in der angegebenen Literatur beschrieben – mit Kalbsthymus-DNA durchgeführt (mittleres Molgewicht 8.9 Mio.); für die Viskositäts [23]- und NMR-Untersuchungen [18] wurde durch Ultraschallbehandlung DNA-Lösungen mit  $500\,000 < M < 800\,000$  (viskosimetrisch [24]) hergestellt. Die Ionenstärke bei den  $C_{50}$ -Bestimmungen betrug 0.01 [17] und sollte nach Literaturuntersuchungen [9, 21] nur zu kleinen Erniedrigungen der Komplexierungsenergien führen.
- [21] a) H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6442; b) H.-J. Schneider, I. Theis, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3066.
- [22] H. S. Basu, L. J. Marton, *Biochem. J.* **1987**, 244, 243.
- [23] U. Wirth, O. Buchardt, T. Koch, P. E. Nielsen, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 932.
- [24] a) J. E. Godfrey, *Biophys. Chem.* **1976**, 5, 285; b) J. Eigner, P. Doty, *J. Mol. Biol.* **1965**, 12, 549.

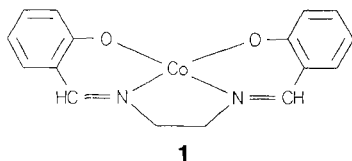
## Die elektrochemische Oxidation von [Co<sup>II</sup>(salen)] in Lösungsmittelgemischen – ein Beispiel für ein Leiterschema mit gekoppelten Elektronentransfer- und Lösungsmittelaustauschreaktionen\*\*

Von *Emerich Eichhorn, Anton Rieker und Bernd Speiser\**

*Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet*

Kürzlich wurden von Evans<sup>[1]</sup> Elektrodenprozesse diskutiert, in denen Elektronentransfer- (E) und chemische (C) Reaktionen so gekoppelt sind, daß bei waagrechter bzw. senkrechter Formulierung der E- bzw. C-Schritte ein geschlossenes, cyclisches Quadratschema gebildet wird. Zaun- (mehr als zwei Oxidationsstufen, jeweils zwei strukturell unterschiedliche Verbindungen pro Oxidationsstufe) und Leiterschemata (mehr als zwei durch Strukturveränderungen verknüpfte Verbindungen, jeweils zwei Oxidationsstufen) sind erweiterte Quadratschemata, wobei Evans betont, daß Leiterschemata weniger verbreitet seien als Zaunschemata<sup>[2]</sup>. Er zitiert eine Reihe von Systemen<sup>[3]</sup>, bei denen die verschiedenen Ladungstransfers des Leiterschemas im Experiment *nicht* getrennt erfaßt werden konnten.

Wir stellen nun ein Beispiel für ein dreisprossiges Leitchema vor, das wir bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyliden)ethyldiaminocobalt(II), [Co(salen)] **1**, in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Gemischen gefunden haben, und bei dem alle Elektronentransferreaktionen beobachtet werden können.

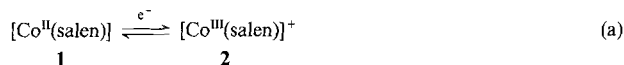


[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser, Dipl.-Chem. E. Eichhorn, Prof. Dr. A. Rieker  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1

[\*\*] Elektrochemie von Oxygenierungskatalysatoren, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung durch Sachmittel, vom Land Baden-Württemberg durch ein Graduiertenförderungsstipendium für E. E. und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Heisenberg-Stipendium für B. S. gefördert.

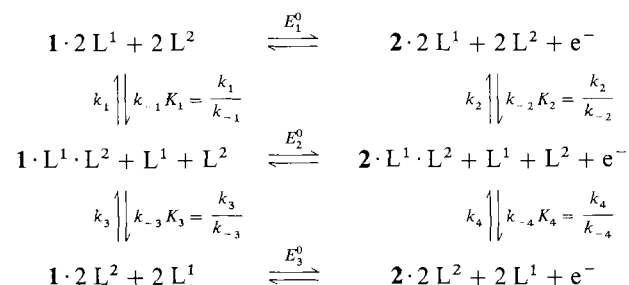
**1** wird als Sauerstoffüberträger zur Oxygenierung organischer Substrate eingesetzt<sup>[4]</sup> und ist eine Modellverbindung für Enzyme mit Monooxygenase-, Dioxxygenase- oder Peroxidaseaktivität. Beim Sauerstofftransfer hängt die katalytische Wirkung stark von der Natur des Lösungsmittels ab<sup>[4, 5]</sup>.

Frühere Arbeiten hatten bereits gezeigt, daß sich der Komplex **1** in einem relativ schnellen quasireversiblen Elektronenübergang [Gl. (a)] oxidieren läßt<sup>[6]</sup>, dessen Formalpotential  $E^0$  stark mit dem verwendeten Lösungsmittel



variiert. Der Komplex **1** muß daher mit dem Solvens auf eine bislang nicht im Detail geklärte Weise wechselwirken. Im Zusammenhang mit der Katalysereaktion zeigten Carter et al.<sup>[7]</sup>, daß eine Beziehung zwischen  $E^0$  und dem Vermögen von **1** besteht, Sauerstoff zu binden. Zum Verständnis und zur Steuerung der Katalysereaktion, in der wohl auch die Oxidation von **1** zum kationischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex **2** nach Gleichung (a) eine Rolle spielt<sup>[8]</sup>, ist die Kenntnis der Struktur des jeweils vorliegenden Co-Komplexes in den einzelnen Lösungsmitteln und dessen Elektrochemie sehr wichtig. Um diese verschiedenen Komplexe in unterschiedlichen Solventien zu definieren, haben wir die Oxidation nach Gleichung (a) an einer Pt-Elektrode mit Hilfe der Cyclovoltammetrie<sup>[9]</sup> untersucht.

Sowohl in Dimethylformamid (DMF) als auch in Pyridin (py) beobachtet man nur ein Peakpaar in den Cyclovoltammogrammen. Benutzt man dagegen Gemische dieser zwei Lösungsmittel, tauchen beim Übergang von  $L^1$  (dmf) zu  $L^2$  (py) nacheinander die Peaks dreier reduzierbarer Verbindungen auf (Abb. 1). Dies kann nur erklärt werden, wenn drei  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe elektroaktiv sind (Formalpotentiale  $E_1^0$ ,  $E_2^0$  und  $E_3^0$  in Schema 1).



Schema 1. Leiterschema für die Oxidation von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})] \text{I}$  in einem Gemisch zweier Lösungsmittel bei zwei komplexierten Solvensmolekülen  $\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$ , hier: DMF/Pyridin, Dichlormethan/Pyridin oder Acetonitril/Pyridin.

Ausgehend vom quasireversiblen Voltammogramm in DMF [ $E_1^0 = -471$  mV versus Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>)] spaltet der Reduktionspeak bei Zugabe von Pyridin (Pyridin-Unterschub in bezug auf die Konzentration von **1**) auf (Peaks 1 und 2 in Abb. 1a). Liegen Komplex **1** und Pyridin in äquimolaren Mengen vor, dominiert bereits Peak 2, bei weiterer Zugabe von Pyridin schließlich Peak 3. Mit zunehmender Pyridin-Konzentration wird nach dem Elektronentransfer aus **2** · 2 DMF zunächst **2** · DMF · py und dann **2** · 2 py gebildet. Diese drei Komplexe werden bei genügend unterschiedlichem Potential reduziert, so daß getrennte Peaks im Cyclovoltammogramm beobachtet werden können. Der Oxidationspeak verbreitert sich bis zu einem ca. 120fachen Überschuß an Pyridin gegenüber **1**, um dann mit Peak 3 zusammen in Richtung negativer Potentiale zu wan-

dern (in reinem Pyridin findet man  $E^0 = -871$  mV). Dies wird für ein vorgelagertes Gleichgewicht (definiert durch  $K_3$  in Schema 1) auch erwartet<sup>[10]</sup>. Möglicherweise wird im Anschluß an die Reduktion eines der beiden Lösungsmittelmoleküle unter Bildung des fünffach koordinierten Komplexes abgespalten.

In DMF/Pyridin-Gemischen werden die Oxidationspeaks für die drei verschiedenen Komplexe nicht aufgespalten. Dies wird bei  $L^1 = \text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $L^2 = \text{py}$  beobachtet. Die Reaktion in reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel ist durch Adsorptionserscheinungen kompliziert (Abb. 1 b). Bei Zugabe

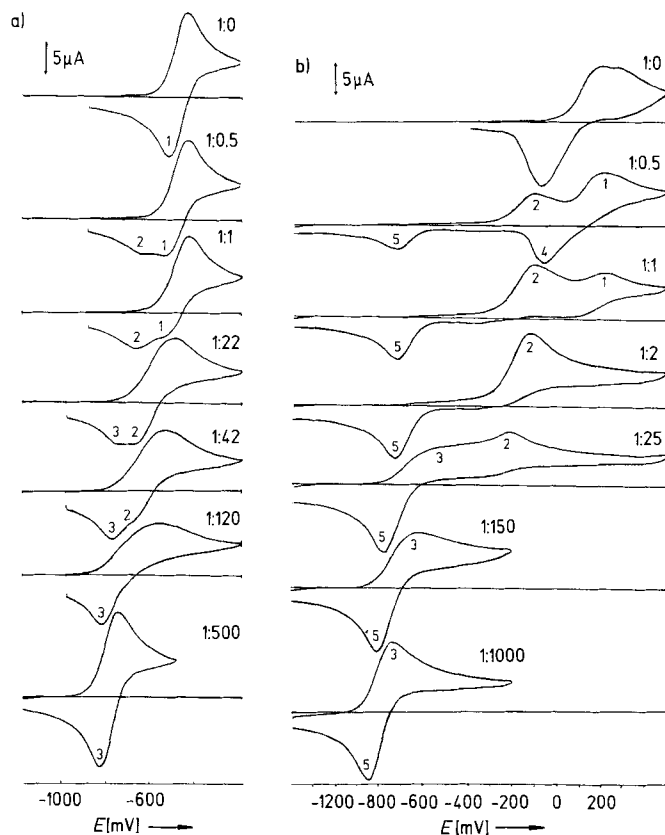


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramme von 1 in Gemischen aus DMF und Pyridin; Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $c[\text{I}] = 1.0 \text{ mM}$ ; es ist jeweils das Verhältnis der Konzentrationen von 1 zu Pyridin angegeben; obere Kurve: Cyclovoltammogramm in reinem DMF; Peak 1:  $2 \cdot 2 \text{ DMF} \rightarrow 1 \cdot 2 \text{ DMF}$ , Peak 2:  $2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{py} \rightarrow 1 \cdot \text{DMF} \cdot \text{py}$ , Peak 3:  $2 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow 1 \cdot 2 \text{ py}$ . b) Cyclovoltammogramme von 1 in Gemischen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Pyridin; Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $c[\text{I}] = 1.0 \text{ mM}$ ; es ist jeweils das Verhältnis der Konzentrationen von 1 zu Pyridin angegeben; obere Kurve: Cyclovoltammogramm in reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Peak 1:  $1 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ , Peak 2:  $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{py} \rightarrow 2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{py}$ , Peak 3:  $1 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow 2 \cdot 2 \text{ py}$ , Peak 4:  $2 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 1 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ , Peak 5:  $2 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow 1 \cdot 2 \text{ py}$ .

eines halben Äquivalents Pyridin (bezogen auf 1) erhält man eine Aufspaltung des Oxidationssignals in zwei wohldefinierte Peaks 1 und 2 gleicher Intensität. Neben der Reduktion des Komplexes ohne Pyridinliganden (Peak 4) taucht ein Peak 5 bei ca.  $-750$  mV auf, der dem Elektronentransfer auf  $2 \cdot 2 \text{ py}$  entspricht. Dessen Intensität ist noch relativ klein, da die Konzentration an Pyridin noch nicht ausreicht, die gesamte Menge an Cobalt(III) in  $2 \cdot 2 \text{ py}$  zu überführen. Wird die Pyridinkonzentration erhöht, verschwindet der Reduktionspeak 4, und gleichzeitig vergrößert sich Peak 2 auf Kosten der Intensität von Peak 1. Obwohl eine äquimolare Menge an Pyridin die Gesamtmenge an 1 zu  $1 \cdot \text{py} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  umsetzen sollte, tritt Peak 1 immer noch auf, d.h. ein Teil des Pyridins wird von oxidiertem Co-Komplex zur Bildung des

Bispyridinkomplexes verbraucht. Somit liegt Gleichgewicht  $K_4$  weit auf der Seite von  $2 \cdot 2 \text{ py}$ . Schließlich bildet ein dritter Oxidationspeak 3 mit dem nun intensiveren Reduktionspeak 5 zusammen das Signal eines quasireversiblen Elektronentransfers, das mit weiter zunehmender Pyridinkonzentration in negative Potentialrichtung auf  $E_3^0$  zuwandert. Obwohl  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  normalerweise nur schwach koordinierend wirkt, zeigt eine quantitative Auswertung der Peakverschiebung, daß die Gleichgewichtskonstante  $K_3$  einen Wert nahe 1 hat. Dies weist auf schwache Wechselwirkungen des zweiten Solvensmoleküls mit dem Zentralatom des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes hin.

Im Solvenssystem  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Pyridin schließlich können alle sechs Elektronenübertragungsreaktionen getrennt beobachtet werden (Abb. 2). Ausgehend vom Voltammogramm in

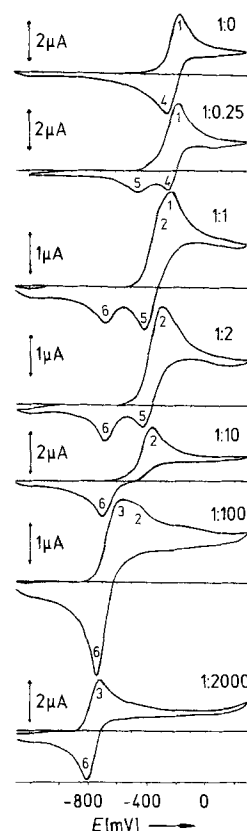


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von 1 in Gemischen aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Pyridin; Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $c[\text{I}] = 0.25 \text{ mM}$ ; es ist jeweils das Verhältnis der Konzentrationen von 1 zu Pyridin angegeben; obere Kurve: Cyclovoltammogramm in reinem  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Peak 1:  $1 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN} \rightarrow 2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ , Peak 2:  $1 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py} \rightarrow 2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py}$ , Peak 3:  $1 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow 2 \cdot 2 \text{ py}$ , Peak 4:  $2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN} \rightarrow 1 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ , Peak 5:  $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py} \rightarrow 1 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{py}$ , Peak 6:  $2 \cdot 2 \text{ py} \rightarrow 1 \cdot 2 \text{ py}$ .

$\text{CH}_3\text{CN}$  mit Peaks 1 und 4 (Redoxreaktion bei  $E_1^0 = -198$  mV) ist schon bei Zugabe von 0.25 Äquivalenten Pyridin zur Lösung des Cobaltkomplexes in Acetonitril eine Aufspaltung des Reduktionspeaks zu beobachten. Mit steigender Pyridinkonzentration wächst zunächst (Verhältnis Komplex:  $\text{py} = 1:1$ ) eine Schulter an der Flanke des Oxidationspeaks in negativer Potentialrichtung heraus. Gleichzeitig tritt bereits die Reduktion eines dritten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes auf. Wird mehr Pyridin zugegeben (Überschuß 1:100), erfolgt sukzessiver Übergang in einen dritten Oxidationspeak 3 bei noch negativeren Potentialen. Schließlich ist nur noch die Reduktion der dritten Spezies  $2 \cdot 2 \text{ py}$  (Prozeß mit  $E_3^0$ ) zu beobachten (Peaks 3 und 6).

Experimente unter Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  und Aufnahme mehrerer sukzessiver Cycles sind in Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Bei Veränderung von  $v$  verschiebt sich das Verhältnis der Reduktionspeakströme: erhöht man  $v$  in DMF bei einem

Verhältnis 1:py von 1:0.5, wächst Peak 1 relativ zu Peak 2, bei höheren Konzentrationen an Pyridin Peak 2 relativ zu 3. Offenbar erfolgt der Austausch von DMF gegen Pyridin auf der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Stufe vergleichsweise langsam. Analoge Effekte beobachtet man für die anderen Lösungsmittelgemische. Löst man für Multicyclus-Experimente das Salz  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]\text{Cl}$  in DMF unter Zusatz eines Äquivalents Pyridin, erhält man ein Gemisch von  $2 \cdot 2 \text{ DMF}$  und  $2 \cdot \text{py} \cdot \text{DMF}$ . In einer solchen Lösung beobachtet man wie erwartet die Reduktionspeaks 1 und 2. Wird anschließend oxidiert, findet sich einzig der Elektronentransfer bei  $E^0$ . Auf der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Stufe bildet sich wegen der geringen Pyridinkonzentration im wesentlichen  $1 \cdot 2 \text{ DMF}$  (Gleichgewichtskonstante  $K_1$ ). Ein zweiter Cyclus zeigt nur noch das Redoxverhalten des Bisdimethylformamidkomplexes: Ligandenaustauschreaktionen laufen also an den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen sehr schnell, auf der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Stufe dagegen langsam ab<sup>[11]</sup>.

Die hier diskutierten Resultate sind für eine detaillierte Beschreibung der Katalyseaktivität von **1** von Bedeutung. So läßt sich die Redoxwirkung des Cobaltkomplexes durch Variation des Lösungsmittels relativ stark beeinflussen. Der beobachtete Effekt ist weitaus stärker als der von elektronisch und sterisch wirksamen Substituenten in den aromatischen Ringen des Liganden<sup>[12]</sup>. Die Voltammogramme zeigen, daß die Potentialänderung mit einem Wechsel der Koordinationssphäre des Zentralatoms verbunden ist. Dies könnte sich auch auf die katalytische Aktivität von **1** auswirken, wenn das Substrat der Oxygenierung und – wie postuliert<sup>[4]</sup> – gegebenenfalls auch der zu aktivierende Sauerstoff vom Komplex gebunden werden. Weiterhin eröffnet die Analyse der vorgestellten Austauschgleichgewichte einen Zugang zur experimentellen Untersuchung der Primärschritte bei der Katalysereaktion und damit der präparativen Oxygenierung mit **1**. Erste Resultate bei Zugabe von Substraten wie aromatischen Aminen deuten einen Zusammenhang zwischen der Fähigkeit des Substrats, ein Lösungsmittelmolekül aus der Ligandensphäre des Cobalts zu verdrängen, und seiner Oxygenierbarkeit an.

Eingegangen am 6. Februar 1992 [Z 5172]

CAS-Registry-Nummern:

DMF, 68-12-2;  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , 22541-53-3;  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ , 22541-63-5; Pt, 7440-06-4;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 75-09-2;  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 75; Pyridin, 110-86-1.

[1] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739–751.

[2] „Ladder schemes... are probably less common than fences owing to the improbability that the various structurally related species... will have sufficiently different electrochemical behavior to allow voltammetric resolution.“ [1].

[3] A. M. Bond, F. R. Keene, N. W. Rumble, G. H. Searle, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2847–2853; A. M. Bond, T. W. Hambley, M. R. Snow, *ibid.* **1985**, *24*, 1920–1928.

[4] T. Matsuura, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2869–2905.

[5] A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9520–9523.

[6] A. Kapturkiewicz, B. Behr, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 247–251; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *179*, 187–199.

[7] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 392–400.

[8] A. Nishinaga, H. Ohara, H. Tomita, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 213–216.

[9] Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz in 0.1 M Lösung; Arbeitselektrode: Pt-Scheibe mit einer elektroaktiven Fläche von  $A = 0.065 \text{ cm}^2$ ; Bruker E 310 bzw. Bioanalytical Systems BAS 100 B als Funktionsgenerator und Potentiostat; Komplexkonzentration um  $10^{-3} \text{ M}$ . Alle Potentiale sind gegen den externen Ferrocenstandard im entsprechenden Lösungsmittel oder Solvensgemisch angegeben.

[10] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.

[11] Die quantitative Bestimmung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten wird an anderer Stelle publiziert.

[12] A. Nishinaga, K. Tajima, B. Speiser, E. Eichhorn, A. Rieker, H. Ohya-Nishiguchi, K. Ishizu, *Chem. Lett.* **1991**, 1403–1406.

## Dynamischer Protonenaustausch im Hydrogendihydroxid-Ion $\text{H}_3\text{O}_2^-$ des Hydroxosodalithhydrats $[\text{Na}_4(\text{H}_3\text{O}_2)]_2[\text{SiAlO}_4]_6$ : $^1\text{H}$ -MAS-NMR-spektroskopischer Nachweis\*\*

Von Günter Engelhardt\*, Peter Sieger und Jürgen Felsche

Struktur und Eigenschaften des Hydrogendihydroxid-Ions  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , d.h. des Monohydrats des Hydroxid-Ions,  $[\text{H}-\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}-\text{H}]^-$ , in dem zwischen  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr unterschieden werden kann, haben in den letzten 15 Jahren sowohl bei Theoretikern, als auch bei Experimentatoren großes Interesse gefunden. Von mehreren Autoren wurden mit ab-initio-Rechnungen optimierte Strukturen vorgestellt<sup>[1–3]</sup>, und nach bereits früher durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Hydratisierung von  $\text{OH}^-$  in der Gasphase<sup>[4]</sup> wurde seit 1979 in mehreren Arbeiten über Kristallstrukturen mit diskreten  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Ionen berichtet (siehe z.B. Lit.<sup>[5–8]</sup> und dort zitierte Literatur). So wurde in Verbindungen vom Natrocalcit-Typ<sup>[6, 7]</sup> sowie in kristallinen Aquahydroxo-Komplexen von Übergangsmetallen mit organischen Liganden<sup>[5, 8]</sup> ein im Mittel symmetrisches  $[\text{H}-\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}-\text{H}]^-$ -Ion nachgewiesen, das durch eine starke zentrale Wasserstoffbrücke  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  mit  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abständen von 2.3–2.6 Å gekennzeichnet ist. In diesen Verbindungen ist das  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Ion durch benachbarte Sauerstoffatome und/oder Metall-Ionen<sup>[6–8]</sup> koordiniert oder durch schwächere H-Brücken an weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle gebunden<sup>[5]</sup>.

Ardon und Bino diskutierten die zentrale Bedeutung von  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  als Brückenligand in den primären Hydrolyseprodukten von Metallsalzen und die Möglichkeit seiner Existenz in wässrigen Lösungen von Aquahydroxo-Komplexen<sup>[8]</sup>. In der gleichen Arbeit wird darauf hingewiesen, daß detaillierte Untersuchungen der Eigenschaften des  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Ions zu einem vertieften Verständnis von Substitutions- und Redoxreaktionen, einschließlich enzymatischer Reaktionen, in denen ein H-Atom-Transfer über  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Brücken denkbar ist, beitragen können. Für derartige Überlegungen sind neben der statischen (oder dynamisch gemittelten) Struktur im Kristall, wie sie durch Röntgen- oder Neutronenbeugung erhalten wird, Informationen über dynamische Protonenaustausch- und Umorientierungsprozesse des  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Ions von besonderem Interesse. Derartige Informationen können beispielsweise mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erhalten werden, die bereits vielfach zur Charakterisierung von im Zeitbereich zwischen ca. 1 s und  $10^{-6}$  s ablaufenden moleküldynamischen Prozessen in Flüssigkeiten genutzt wurde. Die Untersuchung von Feststoffen kann allerdings durch starke Signalverbreiterungen aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benachbarter H-Atome erschwert werden. Abhilfe schaffen (zumindest teilweise) spezielle Meßverfahren (z.B. MAS = Magic Angle Spinning, CRAMPS = Combined Rotation and Multipulse Spectroscopy) sowie die Verwendung von Proben mit möglichst wenigen und nicht oder nur schwach dipolar gekoppelten H-Atomen. Als erster Schritt zur Charakterisierung der Dynamik des  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ -Ions wären deshalb Untersuchungen an einem möglichst isolierten, d.h. nicht oder nur sehr schwach an andere protonenhaltige Zentren gebundenen  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  wünschenswert.

Ein geeignetes System für solche Untersuchungen ist das Natriumhydroxosodalithhydrat  $[\text{Na}_4(\text{H}_3\text{O}_2)]_2[\text{SiAlO}_4]_6$ , das

[\*] Dr. G. Engelhardt

Institut für Technische Chemie I der Universität

Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dipl.-Chem. P. Sieger, Prof. Dr. J. Felsche

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.