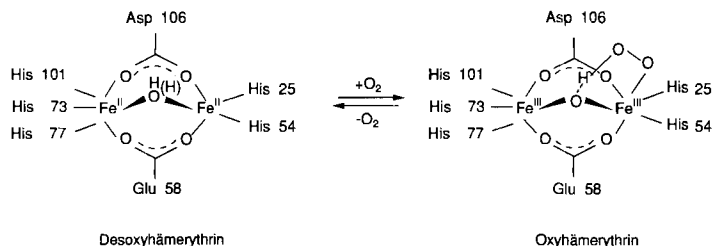


- [11] B. L. Hodnett, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, 27, 373.
 [12] O. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 55.
 [13] G. Villeneuve, K. S. Suh, P. Amoros, N. Casan-Pastor, D. Beltran-Porter, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 108, zit. Lit.
 [14] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 381.
 [15] G. H. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 422.
 [16] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3188.
 [17] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4519.
 [18] 1.20 g (1.0 mmol) $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{V}_5\text{O}_{14}]$ wurden unter Stickstoff und Rühren zu einer Lösung von 0.79 g (5.0 mmol) Phenylphosphonsäure in 35 mL wasserfreiem Methanol gegeben. Die Lösung wurde langsam rot; nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur war ein roter Feststoff ausgefallen. Dieser wurde abfiltriert, mit wasserfreiem Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Bei 0 °C wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ (2:3:1 Volumenteile) umkristallisiert. Ausbeute: 0.48 g (32.4%). Korrekte C, H, N-Analyse. – IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3422 (\text{m}), 2960 (\text{m}), 2874 (\text{w}), 1483 (\text{w}), 1138 (\text{s}), 1080 (\text{m}), 1039 (\text{s}), 974 (\text{s}), 756 (\text{m}), 696 (\text{m}), 668 (\text{w}), 630 (\text{m}), 571 (\text{m})$.
 [19] 1: Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin; $a = 12.167(2)$, $b = 23.348(5)$, $c = 22.508(5)$ Å, $\beta = 98.49(2)^\circ$, $V = 6323.9(19)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.558$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.10$ cm⁻¹, $R = 0.0536$ für 4942 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I \geq 3\sigma(I)$. Diffraktometer Rigaku AFC5S, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56814, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [20] K. H. Lii, N. S. Wen, C. C. Su, B. R. Chuch, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 439, zit. Lit.
 [21] P. Amoros, A. LeBail, *J. Solid State Chem.* **1992**, 97, 283.
 [22] D. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Beltran-Porter, A. LeBail, G. Ferey, G. Villeneuve, *Solid State Ionic* **1989**, 32/33, 57, zit. Lit.
 [23] R. C. Haushalter, Z. Wang, M. E. Thompson, J. Zubietta, C. O'Connor, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
 [24] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 49.
 [25] J. Salta, Q. Chen, J. Zubietta, unveröffentlicht.
 [26] G. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 91.
 [27] M. I. Khan, Y. Chang, Q. Chen, H. Hope, S. Parkin, D. P. Goshorn, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1197.
 [28] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.

Ein Hämyerithrin-Modellkomplex mit Katalaseaktivität**

Von Bert Mauerer, Jonathan Crane, Jürgen Schuler, Karl Wiegardt* und Bernhard Nuber

Nachdem es in den letzten Jahren gelungen ist, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des aktiven Zentrums des Metalloproteins Hämyerithrin auf niedermolekularer Ebene zu modellieren^[1], konzentrieren sich nun die Bemühungen darauf, funktionelle Modellkomplexe zu erzeugen. In der aktiven Form des Enzyms, d. h. in Desoxyhämyerithrin, liegen zwei penta- und hexakoordinierte, hydroxy- oder aquaverbrückte high-spin-Eisen(II)-Ionen vor, während sich in der mit O₂ beladenen Form (Oxyhämyerithrin) beide



Fe-Ionen in der Oxidationsstufe +III befinden und ein Fe^{III}-Ion einen Hydroperoxidoliganden bindet.

Versuche, das aktive Zentrum in Oxyhämyerithrin zu modellieren, gingen ganz folgerichtig von der Synthese koordinativ ungesättigter Fe₂^{II}-Komplexe aus, die mit O₂ bei tiefen Temperaturen in aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt wurden, in der Hoffnung die Oxyhämyerithrinform zu stabilisieren^[2]. Trotz einiger vorläufiger Erfolge ist dieser Ansatz wegen der enormen Labilität von Fe^{II}-Komplexen problematisch. Wir haben uns daher entschlossen, einen anderen Weg zu erproben, bei dem robustere, koordinativ ungesättigte Fe₂^{III}-Komplexe mit H₂O₂ unter Substitution (oder Addition) reagieren^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Reaktivität eines derartigen Komplexes.

Der asymmetrische, d. h. an beiden Fe^{III}-Ionen unterschiedlich koordinierte, zweikernige Komplex **1** wurde durch Umsetzung von $[(\text{bpy})_2\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{ac})_2](\text{PF}_6)_4$ (bpy = 2,2'-Bipyridin; ac = Acetat) mit LFeCl_3 ^[4b] (L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) und 2,2'-Bipyridin in Acetonitril synthetisiert. Wie die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 oben) beweist^[5], ist ein Fe^{III}-Ion an das dreizählige Amin L und das andere an 2,2'-Bipyridin und ein terminales Chlorid-Ion gebunden; beide Metall-Ionen sind durch eine Oxo- und zwei symmetrische Acetatbrücken miteinander verbunden. Es ist ein asymmetrischer Methämyerithrin-Modellkomplex

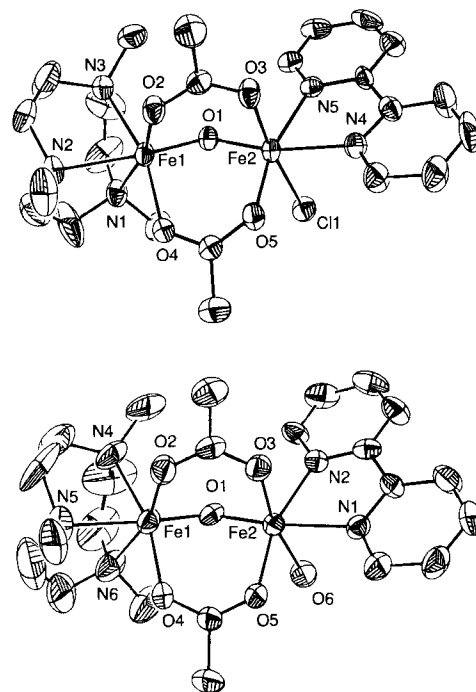


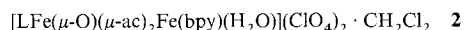
Abb. 1. Strukturen der Kationen in Kristallen von **1** (oben) und **2** (unten). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. **1**: Fe2-Cl1 2.376(2); Fe1-O1 1.786(5), Fe2-O1 1.797(5), Fe1...Fe2 3.097(2), Fe2-N4 2.206(6), Fe2-N5 2.146(7), Fe1-N1 2.184(7), Fe1-N2 2.252(7), Fe1-N3 2.211(7); Fe1-O1-Fe2 119.6(3). **2**: Fe1-O1 1.806(8), Fe1-O2 1.995(9), Fe1-O4 2.017(9), Fe1-N4 2.173(12), Fe1-N5 2.242(15), Fe1-N6 2.190(12), Fe2-O1 1.785(7), Fe2-O3 2.048(9), Fe2-O5 2.017(8), Fe2-N1 2.218(10), Fe2-N2 2.148(10), Fe2-O6 2.153(9), Fe1...Fe2 3.102(3); Fe1-O1-Fe2 119.5(4).

[*] Prof. Dr. K. Wiegardt, Dipl.-Chem. B. Mauerer, Dr. J. Crane, Dipl.-Chem. J. Schuler
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, W-4630 Bochum

Dr. B. Nuber
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

entstanden. Der Chloro-Ligand in **1** kann nun in einer Umsetzung mit $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 durch H_2O ersetzt werden; es entsteht **2**, dessen Struktur im Kristall ebenfalls



bestimmt wurde (Abb. 1 unten)^[5]. Die strukturellen und elektronischen Verhältnisse von **1** und **2** sind denen der symmetrischen Analoga $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-ac})_2]^{2+}$ ^[6a], $[(\text{bpy})_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-ac})_2\text{Cl}_2]^{[4a]}$ und $[(\text{bpy})_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-ClCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ^[6b] sehr ähnlich.

Beim Versuch, **2** mit einer wäßrigen H_2O_2 -Lösung umzusetzen, beobachteten wir überraschenderweise eine stürmische O_2 -Entwicklung. **2** katalysiert die Disproportionierung von H_2O_2 gemäß Gleichung (a); der Komplex zeigt also



Katalaseaktivität. Interessanterweise ist der zu **2** analoge, symmetrische Komplex (ohne labile Koordinationsstelle) $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-ac})_2]^{2+}$ unter gleichen Bedingungen (siehe unten) vergleichsweise inaktiv.

Katalaseaktivität ist für Hämerythrin unseres Wissens nicht beobachtet worden. Zwar ist bekannt, daß Desoxyhämerythrin (5×10^{-5} M) mit H_2O_2 (ca. 5×10^{-4} M) bei pH 6.3–8.3 zum Hydroxymethämerythrin reagiert^[7], eine O_2 -Entwicklung wurde aber nicht beobachtet (vielleicht aber auch nicht gesucht).

Wir haben dann die Kinetik der Reaktion von **2** mit H_2O_2 in homogener wäßriger Phase näher untersucht. **2** ist in reinem H_2O nur wenige Minuten stabil; die Bildung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist UV/VIS-spektroskopisch detektierbar. In einem etwa 0.10 M Essigsäure/Natriumacetat-Puffer (1:1) ist **2** dagegen mehr als 24 h stabil. Die O_2 -Entwicklung wurde daher in Essigsäure/Natriumacetat-gepufferten Lösungen von **2** manometrisch als Funktion der Zeit bei 20 °C gemessen, wobei folgende Parameter variiert wurden: 1) die Konzentration von **2** (1.3×10^{-5} – 1.2×10^{-4} M), 2) die H_2O_2 -Konzentration (0.27–1.7 M), 3) der pH-Wert (3.7–5.6) und schließlich 4) die Konzentration der Acetat-Ionen (0.14–1.0 M).

Abbildung 2 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf der O_2 -Entwicklung, aus dem folgende Schlüsse gezogen werden können. Am Anfang der Reaktion, bis zu etwa 200–

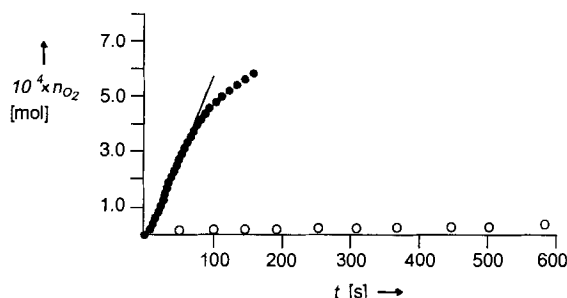


Abb. 2. Auftragung der O_2 -Entwicklung gegen die Zeit bei 20 °C für Katalysator **2** (●) und $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-ac})_2](\text{ClO}_4)_2$ (○). Meßbedingungen: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.07$ M; pH = 5.01; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.03$ M; $[\mathbf{2}] = 1.2 \times 10^{-4}$ M. Die Gerade gibt den Bereich an, in dem die Reaktion nach nullter Ordnung verläuft.

300 Turnovers, handelt es sich um eine Reaktion nullter Ordnung. Selbstzerstörung des Katalysators führt schließlich zur Beendigung der O_2 -Entwicklung. Aus Auftragungen der Anfangsgeschwindigkeiten gegen die Konzentrationen von a) **2** und b) H_2O_2 folgt, daß bei konstanter H^+ - und

CH_3CO_2^- -Konzentration die Reaktion erster Ordnung bezüglich beider Konzentrationen ist [Gl. (b)].

$$\text{Geschwindigkeit} = k[\mathbf{2}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{b})$$

$$([\text{H}^+] = \text{const.}, [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \text{const.})$$

Versuche bei konstanten Konzentrationen von **2**, H_2O_2 und CH_3CO_2^- aber variabler H^+ -Konzentration zeigen, daß die O_2 -Entwicklung mit steigender H^+ -Konzentration *langsamer* wird (Abb. 3 unten). Acetat-Ionen *inhibieren* die O_2 -Entwicklung (Abb. 3 oben) ebenfalls. Diese Beobachtungen

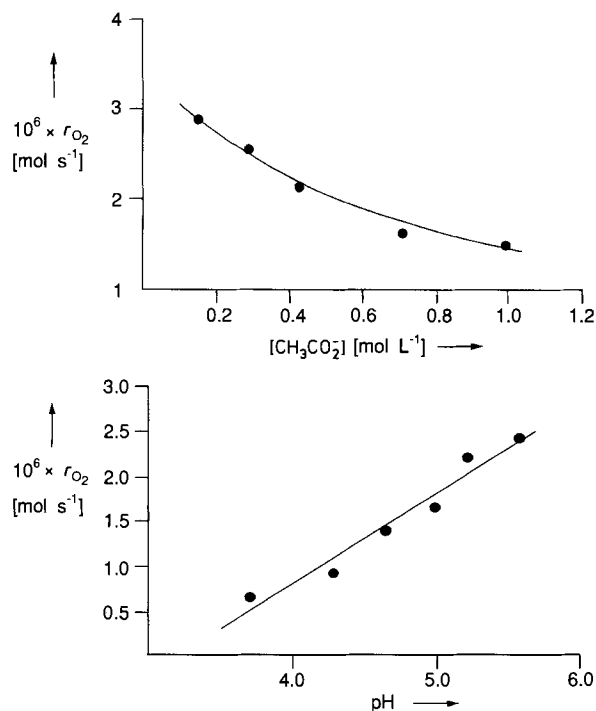


Abb. 3. Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit der O_2 -Entwicklung als Funktion der Konzentration der Acetat-Ionen (pH = 5.0; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.03$ M; $[\mathbf{2}] = 7.2 \times 10^{-5}$ M) (oben) und des pH-Wertes ($[\mathbf{2}] = 6.0 \times 10^{-5}$ M; $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.18$ M; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.08$ M) (unten).

lassen den Schluß zu, daß Acetat-Ionen das labile H_2O -Molekül in **2** substituieren und mit H_2O_2 -Molekülen um diese Koordinationsstelle konkurrieren. Die pH-Abhängigkeit ist wahrscheinlich eine Folge der größeren Nucleophilie von

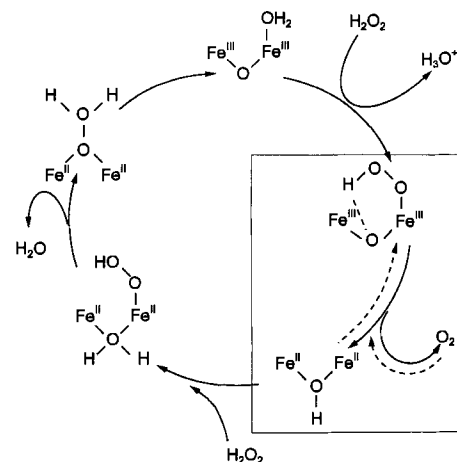


Abb. 4. Vorschlag für den Mechanismus der katalytischen H_2O_2 -Disproportionierung durch den Komplex **2**. Der eingekreiste Teil ist in gestrichelter Richtung Hämerythrinchemie.

HO_2^- verglichen mit der von H_2O_2 . Im untersuchten pH-Bereich wird **2** an der Oxobrücke nicht protoniert.

Abbildung 4 zeigt nun einen möglichen Katalysezyklus, der die bekannte Chemie von Hämyerythrin und seiner Modellkomplexe sowie die hier beschriebenen kinetischen Experimente berücksichtigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalaseaktivität von **2** dürfte der Substitutionschritt bei der Bindung von H_2O_2 (oder HO_2^-) an ein Fe^{III} -Ion in **2** sein. Dieser Zyklus ist plausibel, weil er in wesentlichen Teilschritten die Rückreaktion der Hämyerythrinchemie darstellt. Letztendlich bestimmen also nur das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotential von Hämyerythrin und der Modellkomplexe, ob die Oxyhämyerythrinform stabilisiert werden kann oder ob es zur Oxidation von koordiniertem HO_2^- mit gleichzeitiger Bildung der Desoxyhämyerythrinform (Fe^{II}) kommt.

Experimentelles

Synthesen der Komplexe: **1a**: Eine Acetonitrillösung (200 mL) von $[(\text{bpy})_2\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{ac})_2](\text{PF}_6)_4$ (**1a**) (6.0 mmol), LiFeCl_4 (**4b**) (12 mmol) und bpy (37 mmol) wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (5.0 g) und Diethylether (400 mL, langsam, portionsweise) zugegeben. Nach etwa 30–40 min fiel rotes $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ aus, das abfiltriert wurde. Zur Lösung wurde nochmals Ether (100 mL) gegeben, und nach 30 min wurde erneut filtriert. Aus der Lösung fielen dann innerhalb von 12 h braune Kristalle von **1a** (30%) aus. Das Perchloratsalz **1b** wurde ganz analog unter Verwendung von $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ hergestellt.

2: Eine Lösung von **1b** (1.0 mmol) und $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.50 g) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (80 mL) wurde mit einer Lösung von $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ (3:1; 3 mL) versetzt und gerührt. Nach 5 min wurde AgCl abfiltriert. Aus der Lösung fielen innerhalb 12 h braune Kristalle von **2** aus (30%). **1a**, **1b** und **2** ergaben befriedigende Elementaranalysen (C, H, N, Fe).

Physikalische Eigenschaften[8]: UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): **1**: 235 (2.6×10^4), 294 (1.3×10^3), 336 (8.6×10^3), 463 (1.1×10^3), 500 (970), 718 (202); **2**: 237 (2.6×10^4), 285 (1.3×10^3), 341 (7.9×10^3), 475 (1.2×10^3), 500 (sh), 766 (228). Magnetische Suszeptibilität (SQUID-Messung, 4–298 K): $H = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$): J [cm^{-1}]: **1**: –124; **2**: –117. Resonanz-Raman-Spektrum (506 nm): ν_{as} (Fe–O–Fe), ν_s (Fe–O–Fe) [cm^{-1}]: **1**: 736, 530; **2**: 734, 532. Mößbauer-Spektrum bei 4.2 K (Dublett): δ [mm s^{-1}], ΔE_0 [mm s^{-1}], **1**: 0.49, 1.59; **2**: 0.51, 1.61.

Eingegangen am 21. September 1992 [Z 5586]

- [1] Neuere Übersichtsartikel: S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344; D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585; J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *ibid.* **1990**, *90*, 1447; L. Que, Jr., A. E. True, *Progr. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97; J. Sanders-Loehr in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, Weinheim, **1989**, S. 373.
- [2] N. Kitajima, F. Hideno, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6401; S. Ménage, B. A. Brennan, C. Juarez-Garcia, E. Münck, L. Que, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 6423; Y. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Mizutani, T. Kitagawa, *Chem. Lett.* **1992**, 91.
- [3] Der einzige röntgenographisch charakterisierte (μ -Peroxo)eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}_6(\text{O})_2(\mu\text{-O}_2)(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{OH}_2)_2]$ wurde so dargestellt: W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372.
- [4] a) J. B. Vincent, H. C. Huffman, G. Christou, Q. Li, M. A. Nanny, D. N. Hendrickson, R. H. Fong, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6898; b) K. Wieghardt, K. Pohl, D. Ventur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 392.
- [5] Kristallstrukturanalysen: Syntex R3, MoK_α empirische Absorptionskorrektur, berechnete Positionen der H-Atome. **1**: Kristalldaten (295 K): $a = 8.852(3)$, $b = 24.824(8)$, $c = 14.740(4)$ Å, $\beta = 95.61(2)^\circ$, $V = 3223.5$ Å³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.10 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 57.5^\circ$; 9051 Reflexe, von denen 3875 unabhängig waren mit $I > 2.5\sigma(I)$, 389 Parameter (Fe, P, F, C, N, O, Cl anisotrop), $R_1 = 0.081$, $R_2 = 0.066$. **2**: Kristalldaten (295 K): $a = 18.275(5)$, $b = 16.847(8)$, $c = 23.571(7)$ Å, $\beta = 92.32(2)^\circ$, $V = 7251$ Å³; Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.01 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 52.5^\circ$; 7789 Reflexe, von denen 3883 unabhängig waren mit $I > 2.5\sigma(I)$, 410 Parameter, ClO_2^- und das Solvensmolekül stark fehlgeordnet, $R_1 = 0.091$, $R_2 = 0.082$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorf 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 778; b) K. L. Taft, A. Massche-

lein, S. Liu, S. J. Lippard, D. Garfinkel-Shweky, A. Bino, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–200, 627.

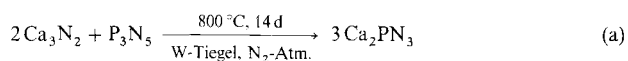
- [7] a) G. D. Armstrong, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3514; b) Z. Bradic, P. C. Harrington, R. G. Wilkins, *Biochemical and Clinical Aspects of Oxygens*, Academic Press, New York, **1979**, S. 557.
- [8] Wir danken Frau Prof. Sanders-Loehr (Oregon Research Center) für die Messung der Resonanz-Raman-Spektren sowie den Herren Dipl.-Phys. C. Butzlaff, Dr. E. Bill und Prof. Dr. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck) für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Mößbauer-Spektren.

Ca₂PN₃ – ein neues Phosphor(v)-nitrid mit eindimensional unendlichen Ketten eckenverknüpfter PN₄-Tetraeder**

Von Wolfgang Schnick* und Verena Schultz-Coulon

Bei der systematischen Untersuchung binärer und höherer Phosphor(v)-nitride wurden unterschiedliche P-N-Teilstrukturen ermittelt, die trotz der vergleichsweise niedrigen Zahl von bekannten Verbindungen deutliche Analogien zur Strukturvielfalt der Silicate oder Phosphate aufweisen^[1–6]. Als charakteristisches Bauelement haben alle Phosphor(v)-nitride PN₄-Tetraeder, die bei unterschiedlichen Kondensationsgraden über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sein können: Isolierte PN_4^{3-} -Anionen finden sich in Li_7PN_4 ^[1], jeweils drei PN₄-Einheiten bilden Cyclotrisilicat-analoge $\text{P}_3\text{N}_9^{12-}$ -Anionen in $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ ^[2]. Der kleinste denkbare Käfig aus eckenverknüpften PN₄-Tetraedern wurde mit dem $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Anion in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ nachgewiesen^[3]. Es handelt sich hierbei um das Nitrido-Analogon von molekularem Phosphor(v)-oxid. Dreidimensional unendliche Raumnetzstrukturen allseitig eckenverknüpfter PN₄-Tetraeder $[\text{PN}_4]_n$, topologisch äquivalent mit β -Cristobalit oder einem Sodalith-Grundgerüst, liegen in HPN_2 und LiPN_2 ^[4, 5] bzw. $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ vor^[6]. Niederdimensionale Strukturen mit eckenverknüpften PN₄-Tetraedern konnten bislang bei den Phosphor(v)-nitriden nicht nachgewiesen werden. Es fehlten Ketten- oder Schichtsilicat-analoge Verbindungen mit einem zu erwartenden P:N-Verhältnis von 1:3 bzw. 2:5. Stattdessen wurden bei den Lithiumphosphor(v)-nitriden in entsprechenden Verbindungen Dreier-Ringe bzw. $\text{P}_4\text{N}_{10}^{10-}$ -Käfige gefunden.

Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der binären Nitride Ca_3N_2 und P_3N_5 gelang uns nun die Reinherstellung [Gl. (a)] und Strukturaufklärung^[7] von Calciumphos-



phor(v)-nitrid Ca_2PN_3 ^[8]. Im Festkörper liegen hier eindimensional unendliche Zweierketten mit einer Periodizität von zwei PN₄-Tetraedern parallel[100] vor (Abb. 1). Diese Ketten weisen einen extremen Streckungsfaktor $f_s = 1.0$ auf, wie er im Bereich der Silicate etwa bei Johannsenit $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ($f_s = 0.98$) gefunden wird^[9]. Die P-N-Bindungslängen zu den terminalen Stickstoffatomen (Mittelwert: 162.5 pm) sind kürzer als die innerhalb der Ketten (167.4 pm). Dieser Befund stimmt qualitativ mit der Bindungssituation in $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$ und $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ überein und kann mit erhöhten Doppelbindungsanteilen bzw. Beiträgen pola-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. V. Schultz-Coulon
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.