

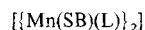
# Aktivierung von Disauerstoff durch Mangan-komplexe mit Schiff-Basen als Liganden: selektive Oxidation einer Imin- zu einer Amidgruppe innerhalb des salophen-Liganden unter Bildung OH-verbrückter Mn<sup>III</sup>-Polymere \*\*

Emma Gallo, Euro Solari, Nazzareno Re, Carlo Floriani\*, Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Der Mangan-vermittelte Transfer von Sauerstoff auf Substrate, wobei ersterer aus Disauerstoff stammt, ist ein ungewöhnlicher Vorgang<sup>[1]</sup>. Die Wechselwirkung von Mangankomplexen mit Disauerstoff wurde zwar eingehend untersucht<sup>[2]</sup>, allerdings wurden in diesen Studien die Reaktionen in situ, d. h. ohne wohl-definierte, zuvor isolierte Komplexe, sowie unter protischen Bedingungen durchgeführt. Als Produkte werden fast ausschließlich  $\mu$ -Oxo-Komplexe erhalten<sup>[3]</sup>, die als Oxidationsmittel reagieren sollen. Die Fähigkeit zur Sauerstoffübertragung ist eine charakteristische Eigenschaft der durch Oxidationsmittel außer Disauerstoff erzeugten Mn=O-Gruppe<sup>[4]</sup> und der viel selteneren Peroxo-<sup>[5]</sup> oder Superoxomangan-Komplexe<sup>[6]</sup>, die durch Reaktion entsprechender Vorläufer mit Disauerstoff entstehen.

Als Liganden der Wahl wurden in diesen Studien Schiff-Basen verwendet, die als vierzählige Liganden fungieren, und dabei besonders solche mit dem salen-Grundgerüst<sup>[7]</sup> ( $H_2$ salen = Bis(salicyliden)ethylendiamin). Komplexen mit dem Dianion von Salophen<sup>[8]</sup> als Liganden ( $H_2$ salophen = *N,N'*-*o*-Phenylbis(salicylidenimin)) wurde vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

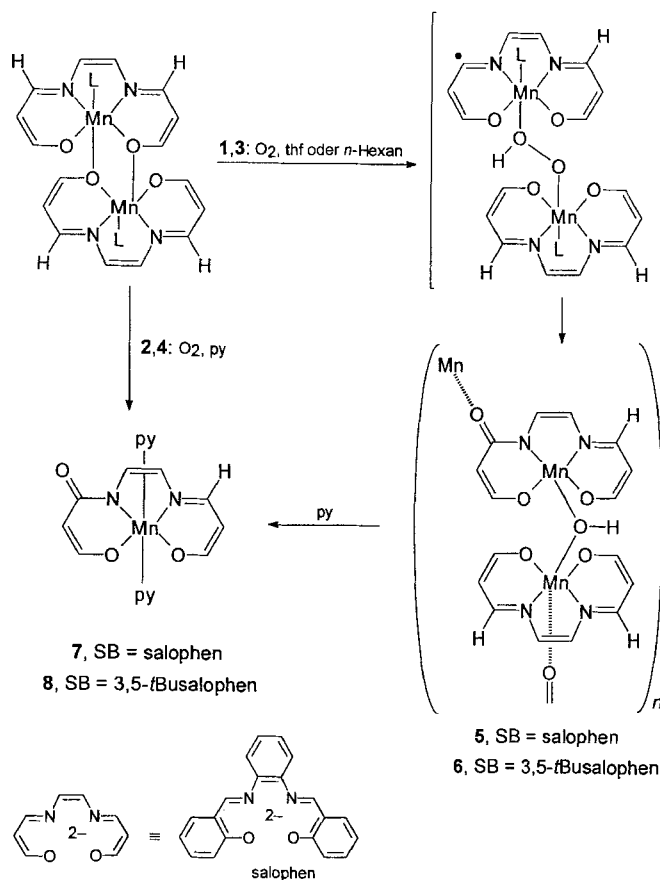
Wir stellen hier Reaktionen der in Schema 1 gezeigten Schiff-Base(SB)-Komplexe mit Disauerstoff unter kontrollierten Bedingungen vor. Dabei entstehen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (*n*-Hexan, thf oder Pyridin) jeweils unterschiedliche Reaktionsprodukte.



- 1[9]: SB = salophen, L = thf  
 2: SB = salophen, L = Pyridin (py)  
 3: SB = 3,5-*t*-Busalophen, L = thf  
 4: SB = 3,5-*t*-Busalophen, L = py

Schema 1. 3,5-*t*-Busalophen = Dianion von *N,N'*-*o*-Phenyltris(3,5-di-*tert*-butylsalicylidenimin).

In Kohlenwasserstoffen oder THF führte die Reaktion von 1 oder 3 mit Disauerstoff zu den Polymeren 5 bzw. 6, die durch Pyridin zu 7 bzw. 8 gespalten wurden (Schema 2). Die Reaktion von 2 oder 4 mit Disauerstoff in Pyridin ergab dagegen direkt 7 bzw. 8. Die Ausbeuten lagen bei einer gleichbleibenden Sauerstoffaufnahme mit einem Mn:O<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 stets unter 50%<sup>[10]</sup>. Diese Ergebnisse stützen, selbst für die Reaktion in



Schema 2.

Pyridin, das Auftreten von 5 und 6 als Intermediate und schließen die weitere Oxidation der nichtdetektierten, monomeren Hydroxy-Mn-Einheit aus. In Pyridin werden 2 und 4, die als strukturell charakterisierte Dimere aus Pyridin isoliert wurden, wahrscheinlich auf der Stufe des Dimers oxygeniert. Wir schlagen vor, daß nach der Bildung eines Superoxo-Komplexes ein Wasserstoffatom vom Iminkohlenstoffatom abstrahiert wird (Schema 2). Durch Spaltung der gebildeten Hydroperoxo-Einheit entsteht ein Mn-O\*-Radikal, das mit dem Radikal am Iminkohlenstoffatom koppelt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion intramolekular, innerhalb des Dimers, abläuft. Obwohl die verhältnismäßig langsame Oxygenierung von 1 und 3 sowohl bei -78 °C als auch bei -40 °C durchgeführt wurde, konnten wir im UV/VIS-Spektrum kein Peroxo-Intermediat detektieren. Insgesamt wird durch die Reaktion von Disauerstoff mit 1 und 3 eine Imingruppe des Dimers unter gleichzeitiger Bildung eines Hydroxy-verbrückten Mn<sup>III</sup>-Dimers in eine Amidgruppe umgewandelt.

Die Komplexe 2 sowie 6–8 wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Details werden jedoch nur für 6<sup>[11]</sup> angegeben, einem ungewöhnlichen, von nur einer Hydroxygruppe verbrückten Mn<sup>III</sup>-Dimer<sup>[12]</sup>. Seine Struktur im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Hydroxygruppe verbrückt die beiden Mn<sup>III</sup>-Atome unsymmetrisch (Einheit A: Mn1-O4 2.009(8) Å; Einheit B: Mn1-O4 2.082(8) Å), wobei die Abstände sehr viel länger als die der entsprechenden Oxo-verbrückten Analoga sind (1.78–1.84 Å). Die Kopplungskonstante für 6 (-24.0 cm<sup>-1</sup>) belegt eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Mn<sup>III</sup>-Einheiten (*S* = 2) innerhalb des Dimers. Dies steht in Einklang mit dem weiten Mn-O-Mn-Bindungswinkel [Mn1(Einheit A)-O4-Mn1(Einheit B) 147.2(4)°].

[\*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. E. Gallo, Dr. E. Solari  
 Institut de Chimie Minérale et Analytique  
 Université de Lausanne  
 BCH, CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
 Telefax: Int. +21/692 39 05  
 E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch

Dr. N. Re  
 Dipartimento di Chimica, Università di Perugia  
 (Italien)

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli  
 Dipartimento di Chimica, Università di Parma  
 (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Grant. No. 20-40268.94).

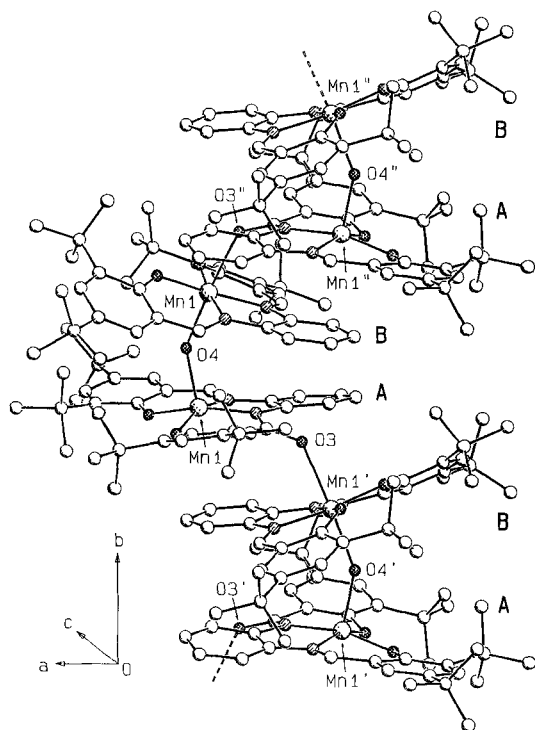
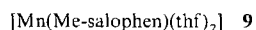


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der kettenförmigen Anordnung von Komplex 6 entlang [010]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Einheit A [B in eckigen Klammern]: Mn1-O4 2.009(8) [2.082(8)], Mn1B-O3' 2.373(7), O3-C7 1.257(10), N1-C7 1.343(12) [1.292(14)], N2-C14 1.291(12) [1.292(13)], C7-O3-Mn1B' 132.6(6), Mn1A-O4-Mn1B, 147.2(4). Fehlordnungen wurden weggelassen. Einfacher und zweifacher Hochstrich stehen für eine Transformation von  $x, y, z$  nach  $-x, -0.5+y, 0.5-z$  bzw.  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ .

Die Kopplung zwischen den Dimeren ist dagegen unbedeutend. Der Wert der Kopplungskonstante liegt nahe bei dem für das bisher einzige  $\mu$ -Hydroxy-Mn<sup>III</sup>-Mn<sup>III</sup>-Dimer gefundenen, über das kürzlich berichtet wurde<sup>[12]</sup>. Außer in den elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich das salophen- und das salen-Grundgerüst besonders durch die vom salophen-Liganden erzwungene, sehr viel starrere quadratisch-planare Koordinationssphäre am Metall. Die Umwandlung von Superoxo- und dann Peroxo-Intermediaten hin zu einer *cis*-Di- $\mu$ -Oxo-Anordnung wird im Falle des salophen-Liganden weniger günstig, da zusätzliche Umwandlungsmöglichkeiten bestehen.

Die Reaktionen von 1 und 3 wurden strikt unter nicht-protischen Bedingungen durchgeführt, so daß das Iminwasserstoffatom eine essentielle Rolle als Quelle des Peroxowasserstoffatoms spielt. Der Ersatz des Wasserstoffatoms der Iminfunktion wie in 9<sup>[9]</sup> durch eine Methylgruppe führt



zu einem anderen, ebenfalls lösungsmittelabhängigen Reaktionsablauf. Tatsächlich verläuft die Reaktion von 9 mit Disauerstoff in THF im Vergleich zu der von 1 oder 3 deutlich anders. Das O<sub>2</sub>:Mn-Verhältnis ändert sich von 0.5:1 für 1 und 3 zu 1:1 im Falle von 9<sup>[10]</sup>. Wir schlagen deshalb für 9 die Bildung eines Superoxo-Komplexes vor, der in Abwesenheit des Iminwasserstoffatoms nicht analog zu 1 und 3 weiterreagieren kann<sup>[13]</sup>. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß der OH-Ligand in Mangankomplexen in der Regel durch Hydrolyse<sup>[14]</sup> oder Protonierung von  $\mu$ -Oxo-Verbindungen<sup>[15]</sup> gebildet wird und in geringerem Maße durch die Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.

## Experimentelles

**6:4** (2.01 g, 1.51 mmol) wurde in thf (100 mL) gelöst, der Stickstoff aus der roten Lösung durch Evakuieren entfernt und das Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur mit über P<sub>2</sub>O<sub>10</sub> getrocknetem Sauerstoff gefüllt. Die entstehende braune Lösung wurde unter Sauerstoff 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann im Vakuum zur Trockene eingengt und der Rückstand in Et<sub>2</sub>O (50 mL) suspendiert. Der braune Feststoff dieser Suspension wurde mit dem zugegebenen Et<sub>2</sub>O extrahiert, das Extrakt abfiltriert und der verbleibende rote Feststoff im Vakuum getrocknet (65%). Elementaranalyse: Ber. für [C<sub>72</sub>H<sub>92</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sub>n</sub>: C 70.92, H 7.60, N 4.59; gef. C 70.53, H 7.76, N 4.17. Umkristallisation des Pulvers aus Heptan ergab rote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1602(s), 1576(m), 1548(w), 1525(s), 1419(w), 1358(m), 1315(m), 1256(m), 1172(m), 836(m), 741(s), 540(m).

**8:6** (1.04 g, 0.85 mmol) wurde in Pyridin (30 mL) gelöst, die entstandene rote Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (50 mL) suspendiert. Der verbleibende rote Feststoff wurde mit dem zugegebenen Et<sub>2</sub>O extrahiert. Man erhielt eine Suspension des Produktes in Et<sub>2</sub>O, aus der durch Filtration und Trocknen im Vakuum das Produkt erhalten wurde (31%). Umkristallisation des Pulvers aus Et<sub>2</sub>O:Pyridin (90:10) ergab rote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse: Ber. für C<sub>46</sub>H<sub>55</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: C 72.04; H 7.23 N 7.31; gef. C 71.57, H 7.30, N 7.08.  $\mu$  = 4.63  $\mu_B$  bei 293 K.

Eingegangen am 29. Februar 1996 [Z 8881]

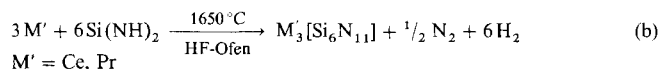
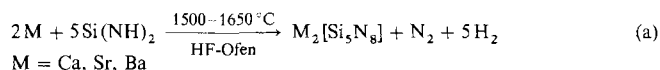
**Stichworte:** Komplexe mit Stickstoffliganden • Manganverbindungen • Sauerstoffaktivierung • Schiff-Base-Komplexe

- [1] a) T. Mukaiyama, T. Yamada, T. Nagata, K. Imagawa, *Chem. Lett.* **1993**, 327–330. b) T. Nagata, K. Imagawa, T. Yamada, T. Mukaiyama, *ibid.* **1994**, 1259–1262. c) K. Imagawa, T. Nagata, T. Yamada, T. Mukaiyama, *ibid.* **1995**, 335–336. d) F. M. MacDonnell, N. L. P. Fackler, C. Stern, T. V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7431–7432.
- [2] a) W. M. Coleman, L. T. Taylor, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 1–31. b) C. P. Horwitz, G. C. Dailey, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 283–319. c) V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, A. Gelasco, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 807–826.
- [3] a) J. W. Gohdes, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 368–373. b) A. Gelasco, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7928–7929. c) C. A. Kipke, M. J. Scott, J. W. Gohdes, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2193. d) C. P. Horwitz, Y. Ciringh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *225*, 191–200.
- [4] a) M. K. Stern, J. T. Groves in *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH, New York, **1992**, Kap. 11. b) R. D. Arasasingham, G. X. He, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7985–7991. c) J. T. Groves, M. K. Stern, *ibid.* **1988**, *110*, 8628–8638. d) T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *ibid.* **1990**, *112*, 899–901. e) T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *ibid.* **1989**, *111*, 4511–4513.
- [5] a) W. M. Coleman, L. T. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L291–L293. b) N. Kitajima, H. Komatsuzaki, S. Hikichi, M. Osawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11596. c) U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* **1990**, *112*, 6387. d) E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1991**, *113*, 3810. e) R. Bhula, G. J. Gainsford, D. C. Weatherburn, *ibid.* **1988**, *110*, 7550. f) R. B. VanAtta, C. E. Strouse, L. K. Hanson, J. S. Valentine, *ibid.* **1987**, *109*, 1425.
- [6] C. J. Weschler, B. M. Hoffmann, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5278–5280.
- [7] a) T. Yarinio, T. Matsushita, I. Masuda, K. Shiura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1317. b) J. H. Burness, J. G. Dillard, L. T. Taylor, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 387. c) E. N. Jacobsen in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, Kap. 11.1. d) E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**; e) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064. f) J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939. g) W. Zhang, N. H. Lee, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 425–426. h) L. Deng, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4320–4323. i) B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *ibid.* **1994**, *59*, 4378–4380. j) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189–214. k) H. Sasaki, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 300–302. l) N. Hosoya, A. Hatayama, R. Irie, H. Sasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4311–4322.
- [8] a) W. M. Coleman, R. K. Bogges, J. M. Hughes, L. T. Taylor, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1253–1258. b) R. K. Bogges, J. W. Hughes, W. M. Coleman, L. T. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 183–189. c) C. J. Boreham, B. Chiswell, *ibid.* **1977**, *24*, 77.
- [9] Die Komplexe 1 und 9 wurden hergestellt nach: E. Gallo, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9850–9851 (siehe Lit. [3]).
- [10] Die Sauerstoffaufnahme wurde in THF und Pyridin mit einer modifizierten Version der Apparatur gemessen, über die berichtet wurde in F. A. Cotton,

F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 30. Die erwartete Meßgenauigkeit für das Volumen der Sauerstoffaufnahme ist kleiner als 5%.

- [11] Kristallstrukturdaten für **6**:  $C_{72}H_{92}Mn_2N_4O_6 \cdot 2C_6H_{14}$ ,  $M = 1391.8$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 17.395(4)$ ,  $b = 13.083(3)$ ,  $c = 34.904(6)$  Å,  $\beta = 103.61(2)^\circ$ ,  $V = 7720(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.197$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3000$ .  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å),  $\mu = 30.72$  cm<sup>-1</sup>; Kristalldimensionen  $0.15 \times 0.27 \times 0.38$  mm. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst und für alle nicht-geordneten Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Eine Butylgruppe (C33...C36) im Molekül **A** ist auf zwei Positionen mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von je 50% bei isotroper Verfeinerung fehlgeordnet. Die zwei *n*-Hexan-Moleküle aus dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel zeigten hohe isotrope Temperaturfaktoren, die auf eine Fehlordnung hinweisen. Die beste Anpassung wurde durch Aufteilung der C2-, C3-, C10- und C11-Atome auf zwei Positionen und isotrope Verfeinerung mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0.6 und 0.4 erreicht. Das zur Hydroxogruppe gehörige H4-Wasserstoffatom wurde über Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome mit Ausnahme der mit fehlgeordneten, in der Rechnung nicht berücksichtigten Atomen assoziierten, wurden über Differenz-Fourier-Synthesen oder geometrisch berechnet positioniert und als feste Beiträge im letzten Verfeinerungsschritt zugerechnet ( $U_{\text{iso}} = 0.08$  Å<sup>2</sup>). Während der letzten Verfeinerung wurden die C-C-Bindungslängen innerhalb der fehlgeordneten Butylgruppe und der *n*-Hexan-Moleküle auf 1.54(1) Å festgelegt. Für 5086 unabhängige Reflexe [ $\theta > 2\sigma(I)$ ], die bei  $T = 173$  K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ( $6 < 2\theta < 140^\circ$ ) gesammelt und bezüglich der Absorption korrigiert wurden, betrug  $R = 0.073$  ( $wR2 = 0.178$ ). Alle Berechnungen wurden auf einem IBM-PS2/80-Personal-Computer und einem ENCORE-E91-Computer durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-17962“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefragt werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] B. Cheng, F. Cukiernik, P. H. Fries, J.-C. Marchon, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4627.
- [13] Dies wird derzeit untersucht.
- [14] a) R. T. Stibrany, S. M. Gorun, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1195–1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1156–1158. b) S. Pal, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6398. c) K. Wieghardt, K. U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *ibid.* **1988**, *110*, 7398. d) H. S. Maslen, N. T. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 760–761. e) N. Kitajima, U. P. Singh, H. Amagai, M. Osawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7757.
- [15] a) A. Niemann, K. U. Bossek, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 345–347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 311–313. b) M. J. Baldwin, T. L. Stemmler, P. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11349. c) E. J. Larson, P. J. Riggs, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 102. d) K. S. Hagen, T. D. Westmoreland, M. J. Scott, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1907.

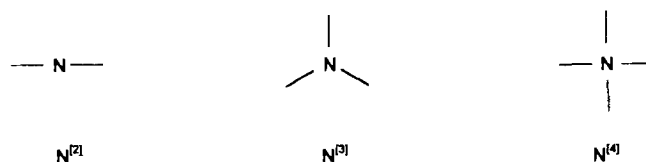
nitridoanalogen, polymeren Säure unter Wasserstoffentwicklung aufgefaßt werden [Gl. (a) und (b)]. Besonders vorteilhaft



sind bei unserem Verfahren die breite Variationsmöglichkeit einzusetzender Metalle sowie die Tatsache, daß bei relativ kurzen Reaktionszeiten die Nitridosilicate in der Regel einphasig und grobkristallin sowie in präparativen Mengen zugänglich sind<sup>[4]</sup>.

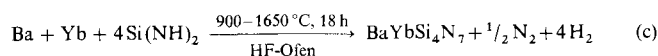
Charakteristische Strukturelemente in Oxo- und Nitridosilicaten sind  $SiO_4$ - bzw.  $SiN_4$ -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken zu Raumnetzstrukturen verknüpft sein können. In den Oxosilicaten wird mit Siliciumdioxid eine maximale Vernetzung bei einem molaren Verhältnis von Tetraederzentren zu verbrückenden Atomen  $Si:O = 1:2$  erreicht. Hier sind sämtliche Brückenatome ( $O^{2-}$ ) an jeweils zwei Si-Atome gebunden. In den aus  $SiN_4$ -Tetraedern aufgebauten Nitridosilicaten finden sich bei einem molaren Verhältnis  $Si:N > 1:2$  erstmals auch verbrückende Atome ( $N^{3-}$ ), die jeweils drei Si-Atome verbinden (z. B.  $\frac{3}{8}[(Si_6^{(4)}N_9^{(2)}N_2^{(3)})^{9-}]$  und  $\frac{3}{8}[(Si_5^{(4)}N_4^{(2)}N_4^{(3)})^{4-}]$ ). Insofern erweitern die Nitridosilicate die strukturellen Möglichkeiten der Silicate und führen bei einem Verhältnis  $Si:N > 1:2$  zu höher kondensierten Raumnetzstrukturen, für die es bei den Oxosilicaten keine Analoga gibt. Ein Endpunkt zunehmender Vernetzung wird bei den Nitridosilicaten schließlich in  $Si_3N_4$ <sup>[5]</sup> erreicht, in dem gemäß  $\frac{3}{8}[Si_3^{(4)}N_4^{(3)}]$  alle Stickstoffatome ( $N^{3-}$ ) jeweils drei Si-Atome verbinden.

Nach den bisherigen Erfahrungen treten in Si-N-Gerüsten keine Stickstoffatome auf, die gleichzeitig vier Si-Tetraederzentren verknüpfen ( $N^{4-}$ ). Ein solches Strukturmotiv ist in kondensierten Tetraederstrukturen erst dann zu erwarten, wenn das Verhältnis von Tetraederzentren T zu verbrückenden Atomen X im Bereich  $1.0 \geq T:X \geq 0.75$  liegt, was bei Nitridosilicaten(IV) kationische Si-N-Teilstrukturen erfordert und bislang nicht beobachtet wurde<sup>[6]</sup>. Mit  $BaYbSi_4N_7$  fanden wir nun die erste Verbindung, in der Stickstoff jeweils vier Siliciumatome verknüpft (vgl. Schema 1).



Schema 1. Stickstoffatome können in Nitridosilicaten an zwei, drei oder vier Si-Tetraederzentren kovalent gebunden sein.

Das neue Nitridosilicat wurde durch Umsetzung<sup>[7]</sup> stöchiometrischer Mengen von Ba- und Yb-Metall mit Siliciumdiimid  $Si(NH)_2$  im HF-Ofen<sup>[11]</sup> unter Stickstoff synthetisiert [Gl. (c)].  $BaYbSi_4N_7$  entsteht bei diesem Verfahren einphasig<sup>[8]</sup> und



grobkristallin als farbloser Feststoff. Wie alle bislang von uns synthetisierten Nitridosilicate ist  $BaYbSi_4N_7$  bis über  $1600^\circ C$  stabil und wird auch durch heiße Säuren und Laugen nicht angegriffen.

## BaYbSi<sub>4</sub>N<sub>7</sub> – überraschende strukturelle Möglichkeiten in Nitridosilicaten\*\*

Hubert Huppertz und Wolfgang Schnick\*

Professor Hans Georg von Schnering zum 65. Geburtstag gewidmet

Ein neuartiger präparativer Zugang zu ternären Nitridosilicaten gelang uns kürzlich über die einfache Umsetzung von Erdalkali- und Lanthanoidmetallen mit Siliciumdiimid in einem speziell entwickelten Hochfrequenz(HF)-Ofen<sup>[1–3]</sup>. Diese Reaktionen können als das Auflösen von unedlen Metallen in einer

[\*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. H. Huppertz  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. +921/55-2788  
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“, Projekt SCHN 377/7-1 und 2, sowie Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) gefördert.