

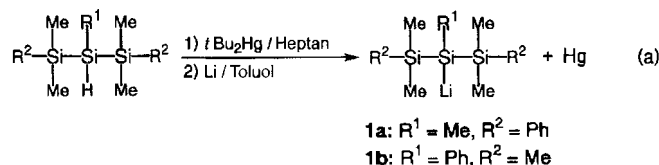
- [1] Neuere Beispiele siehe: a) *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation* (Hrsg.: R. M. Laine), Nijhoff, Dordrecht, Niederlande, 1988; b) W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2187; c) Y. D. Wu, K. W. K. Chan, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9259; d) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149; e) C. D. Tagge, R. D. Simpson, R. G. Bergman, M. J. Hostetler, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2634; f) R. C. Mehrotra, A. Singh, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 1.
- [2] a) R. Andrés, M. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaria, *Organometallics* **1994**, 13, 2159; b) R. Andrés, M. Galakhov, A. Martín, M. Mena, C. Santamaria, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 551.
- [3] M. Mena P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripichio, *Organometallics* **1989**, 8, 476.
- [4] M. M. Hills, J. E. Parmeter, C. B. Mullins, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3554, zit. Lit.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 2: $C_{44}H_{64}Ti_4$, $M_r = 784.55$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.114(2)$, $b = 11.180(2)$, $c = 18.553(4)$ Å, $\alpha = 83.80(1)$, $\beta = 83.61(1)$, $\gamma = 66.54(1)^\circ$, $V = 2096.5(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.243$ g cm⁻³; $F(000) = 832$, $\lambda = 0.71065$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.762$ mm⁻¹. Die Daten wurden auf einem ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden im ω - θ -Scanmodus im Bereich $2^\circ < \theta < 50^\circ$ bei 19°C an einem Kristall mit den Abmessungen $0.43 \times 0.37 \times 0.32$ mm³ durchgeführt. Von den 7916 gemessenen Reflexen waren 7350 unabhängig. Größte verbleibende Restelektronendichten in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese: -0.647 und 0.932 e Å⁻³, $R1 = 0.091$ und $wR2 = 0.242$ (für 5289 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$). $R1$ und $wR2$ waren folgendermaßen definiert: $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) und nach der Kleinst-Quadrat-Methode gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93). Einer der vier Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden des Moleküls war fehlgeordnet (für jedes Kohlenstoffatom zwei Plätze mit jeweils 50% Besetzungswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-130“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2185.
- [7] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York, **1984**, S. 235.
- [8] C. S. Yeh, Y. G. Byun, S. Afzaal, S. Z. Kan, S. Lee, B. S. Freser, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4042.
- [9] R. Blom, K. Rypdal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 47.
- [10] S. G. Blanco, M. P. Gómez-Sal, S. M. Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1572.
- [11] P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 242.
- [12] Die EHMO-Rechnungen wurden mit Standardprogrammen und -parametern durchgeführt: a) J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki, R. Hoffmann, *FORTICON8 QCPE* **1977**, 11, 344. Bindungslängen und -winkel wurden Röntgenstrukturanalysen entnommen und für T_d -Symmetrie idealisiert.
- [13] a) F. Bottomley, F. Grein, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4170; b) P. D. Williams, M. D. Curtis, *ibid.* **1986**, 25, 4562; c) F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, F. H. Köhler, R. C. Thompson, N. P. C. Westwood, *Organometallics* **1990**, 9, 2443; d) C. D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, T. S. Cameron, *ibid.* **1996**, 15, 1758.
- [14] Anfangsgeschwindigkeitsmethode. ($97 \pm 1^\circ\text{C}$): $k_H = 4.03(7) \times 10^{-6}$ s⁻¹ für 1 und $k_D = 1.47(1) \times 10^{-6}$ s⁻¹ für [D₃]-1, $k_H/k_D = 2.7$.
- [15] C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, 12, 1629.
- [16] J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1989**, 8, 583.
- [17] L. Li, M. Hung, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12746, zit. Lit.: L. Li, Z. Xue, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 4992.
- [18] a) T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1013; b) P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *ibid.* **1993**, 105, 86 bzw. **1993**, 32, 103; c) R. Streubel, *ibid.* **1995**, 107, 478 bzw. **1995**, 34, 436; d) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 319.

[Me(PhMe₂Si)₂SiLi] und [Ph(Me₃Si)₂SiLi]: Synthese, Charakterisierung und Nachweis einer intramolekularen Li-Ph-Wechselwirkung**

Akira Sekiguchi,* Masato Nanjo, Chizuko Kabuto und
Hideki Sakurai*

Zahlreiche Veröffentlichungen behandeln Synthesen von Lithiumsilanen.^[1] Wesentlich weniger Aufmerksamkeit wurde dagegen deren Strukturen im festen Zustand geschenkt. So sind nur einige wenige Lithiumsilane, die durch chelatisierende Lösungsmittel stabilisiert sind,^[2] und nur zwei unsolvatisierte Lithiumsilane – hexameres Me₃SiLi^[3] und tetrameres Me₅Si₂Li^[4] – bisher röntgenographisch charakterisiert worden. Wir beschreiben nun die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung der ersten unsolvatisierten, dimeren Lithiumsilane, **1a** und **1b**, und beweisen das Vorliegen einer intramolekularen Lithium-Phenyl-Wechselwirkung.

Aus Bis(1,3-diphenylpentamethyltrisilyl)quecksilber und Lithiummetall in Toluol erhält man gelbe Kristalle des unsolvatisierten Lithiumsilans **1a** [Gl. (a)].^[5] Auf die gleiche Weise können auch gelbe Kristalle von **1b** synthetisiert werden.^[6]



Das im festen Zustand dimere Lithiumsilan **1a** weist ein Inversionszentrum auf (Abb. 1);^[7] die Li-Si-Abstände in dem aus den beiden Lithium- und den beiden anionischen Siliciumzentren gebildeten planaren, viergliedrigen Ring mit einem Li-Si-Li-Bindungswinkel von $58.1(2)^\circ$ betragen $2.664(5)$ und $2.778(7)$ Å, und der Li-Li-Abstand ist $2.65(1)$ Å. Die beiden von Si2 ausgehenden Si-Si-Bindungen sind $2.336(1)$ bzw. $2.361(1)$ Å lang. Die Si2-CH₃-Bindung ist wegen der negativen Ladung am Siliciumzentrum mit $1.923(4)$ Å deutlich länger als normal (1.88 Å). Die Bindungswinkel um das anionische Siliciumzentrum sind stark kontrahiert (Winkelsumme: $312.1(1)^\circ$). Bemerkenswert an der Struktur ist, daß jedes Lithiumatom von allen vier Phenylgruppen umgeben ist: Li 1 und Li 1' stehen nicht direkt über den Zentren der Benzolringe, sondern relativ nahe

[*] Prof. Dr. A. Sekiguchi

Department of Chemistry, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. +298/53-4314
E-mail: sekiguchi@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Prof. Dr. H. Sakurai

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology
Science University of Tokyo
Noda, Chiba 278 (Japan)

Dipl.-Chem. M. Nanjo, Dr. C. Kabuto

Department of Chemistry and Organosilicon Research Laboratory
Faculty of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid für Specially Promoted Research (No. 02102004), eines für Scientific Research on Priority Area of Reactive Organometallics (No. 05236102) und eines für Scientific Research (No. 07454159) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. M. Nanjo dankt der Japan Society for Promotion of Science für ein Stipendium.

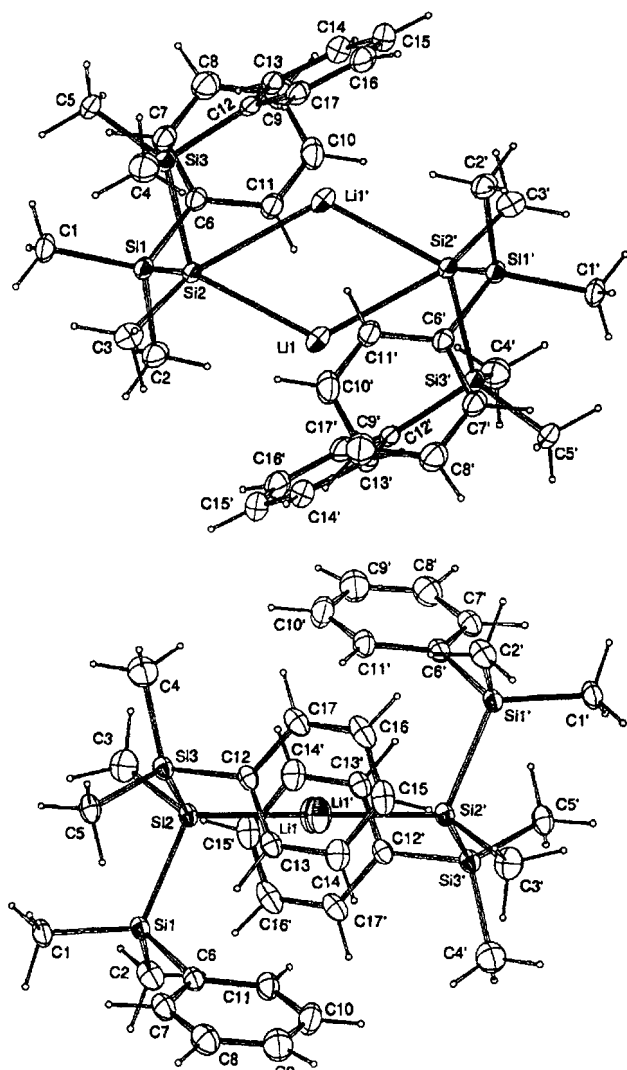


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1a**. Oben: Ansicht von oben; unten: Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [Å]: Si1-Si2 2.336(1), Si2-Si3 2.361(1), Si2-C3 1.923(4), Si2-Li1 2.664(5), Si2-Li1' 2.778(7), Li1-Li1' 2.645(10). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si1-Si2-Si3 103.6(0), Si1-Si2-C3 103.8(1), Si3-Si2-C3 104.7(1), Li1-Si2-Li1' 58.1(2).

zu deren *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen mit Li-C-Abständen von z. B. Li1'-C12 2.348(6), Li1'-C13 2.483(7) und Li1'-C17 2.730(8) Å, die für π -komplexierte lithiorganische Verbindungen typisch sind.^[8] Diese Wechselwirkung beruht offensichtlich auf einer elektrostatischen Anziehung zwischen den Lithiumionen und den Benzolringen.

Auch das Lithiumsilan **1b** liegt, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde, im festen Zustand dimer vor (Abb. 2).^[7] Die Strukturparameter sind denen von **1a** sehr ähnlich. Die beiden Lithium- bilden zusammen mit den beiden anionischen Siliciumzentren einen planaren, viergliedrigen Ring mit Li-Si-Abständen von 2.63(1) und 2.78(1) Å und einem Li-Si-Li-Bindungswinkel von 68.3(3)°. Der Li-Li-Abstand ist in **1b** mit 3.03(1) Å länger als in **1a**. Dies hat wahrscheinlich einerseits geometrische Gründe, andererseits ist wohl auch die elektrostatische Abstoßung zwischen den elektropositiven Lithiumzentren größer, weil nur zwei Benzolringe als Elektronendonoren fungieren. Wie in **1a** findet man auch in **1b** eine Koordination der beiden Lithiumionen durch die Phenylgruppen: Die Abstände zu den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen liegen im Bereich von 2.36(1) bis 3.17(1) Å.

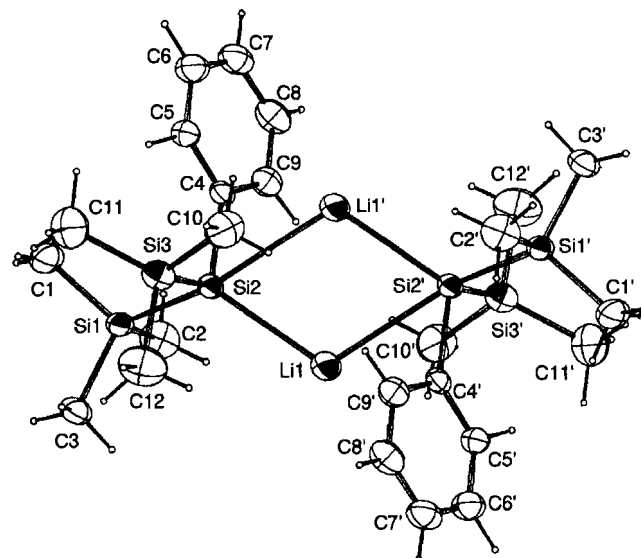


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1b**. Ausgewählte Abstände [Å]: Si1-Si2 2.343(2), Si2-Si3 2.346(2), Si2-C4 1.939(6), Si2-Li1 2.630(12), Si2-Li1' 2.775(11), Li1-Li1' 3.034(14). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si1-Si2-Si3 107.6(1), Si1-Si2-C4 97.3(2), Si3-Si2-C4 107.3(2), Li1-Si2-Li1' 68.3(3).

Die chemische Verschiebung im ^7Li -NMR-Spektrum ist eine nützliche Sonde, um die Wechselwirkung zwischen Lithium und Benzolring abzuschätzen. **1a** zeigt ein wegen des abschirmenden Effekts der Phenylgruppen deutlich hochfeldverschobenes ^7Li -NMR-Signal bei $\delta = -0.54$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und bei $\delta = -0.36$ in $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$.^[9] Löst man **1a** jedoch in $[\text{D}_8]\text{THF}$, findet man das ^7Li -NMR-Signal bei $\delta = 0.58$.^[10] Offensichtlich liegt **1a** in THF nicht dimer vor, sondern wird durch das Lösungsmittel THF komplexiert. Daher können die Lithiumzentren nicht mehr durch die Phenylgruppen abgeschirmt werden. Das Lithiumsilan **1b** liefert ähnliche ^7Li -NMR-Spektren: $\delta = -0.42$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -0.97 in $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$ und 0.69 in $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Wie die Strukturen im Kristall und die NMR-Spektren zeigten, bestimmt die Lithium-Phenyl-Wechselwirkung die Molekülstrukturen von **1a** und **1b** wesentlich mit.^[11] In der Tat stabilisieren derartige elektrostatische Wechselwirkungen unsolvatisierte Lithiumsilane, wobei die geeignetste organische Gruppe für eine Wechselwirkung mit dem Elektronenmangelzentrum Lithium eine Phenylgruppe als π -Base sein dürfte. In $[\text{Ph}_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]^{[2c]}$ und $[(\text{thf})_3\text{Li}(\text{SiPh}_2)_4\text{Li}(\text{thf})_3]^{[2e]}$ hingegen bewirkt die starke Koordination von Lithium durch THF den Verlust der Wechselwirkung zwischen den Lithiumionen und den Benzolringen.

Experimentelles

1a: Eine Mischung aus 3.14 g (10.0 mmol) $t\text{Bu}_2\text{Hg}$ und 6.30 g (20.0 mmol) $\text{Me}(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{SiH}$ in 50 mL Heptan wurde unter Argon 86 h auf 85°C erhitzt, wobei sich $[\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2\text{Me}]_2\text{Hg}$ bildete und die Lösung gelb färbte. Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum, fügte ca. 1 g Lithiumdraht und 50 mL Toluol hinzu, rührte die Mischung 180 h, trennte das entstandene Hg und das nicht reagierte Li ab, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und erhielt 4.52 g (71 %) **1a** (gelbe Kristalle). – ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = 0.23$ (s, 3H, SiMe), 0.47 (s, 6H, PhMeMeSi), 0.53 (s, 6H, PhMeMeSi), 7.04–7.08 (m, 2H, arom. H), 7.11–7.20 (m, 4H, arom. H), 7.36–7.40 (m, 4H, arom. H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = -11.1$, 0.16 (PhMeMeSi), 0.25 (PhMeMeSi), 128.5, 129.4, 133.0, 147.2; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = -123.3$ (m), -9.7 ; $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, LiCl in MeOH, extern): $\delta = -0.54$.

Eingegangen am 19. Juli 1996 [Z 9351]

Stichworte: Lithium · Oligosilane · π -Wechselwirkungen · Silicium

- [1] a) W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 268; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58.
- [2] a) $[(\text{Me}_3\text{SiLi})_2(\text{tmeda})_3]$: B. Teclé, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 875–877; b) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiLi}(\text{dme})_{1.5}]$: G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29–42; c) $[\text{Ph}_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiLi}(\text{thf})_3]$: H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1–6; d) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiLi}(\text{thf})_3]$: A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698; e) $[(\text{thf})_3\text{Li}(\text{SiPh}_3)_2\text{Li}(\text{thf})_3]$: G. Becker, H.-M. Hartmann, E. Hengge, F. Schrank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 63–74.
- [3] a) T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593–7594; b) W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *ibid.* **1980**, *102*, 3769–3774.
- [4] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2630–2632.
- [5] Das Lithiumsilan **1a** eignet sich zur Synthese von Polysilandendrimeren; siehe A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4195–4196.
- [6] **1b**: ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = 0.29$ (s, 18 H, SiMe), 6.61 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H, arom. H), 6.82 (dd, $J = 7.4, 7.7$ Hz, 2 H, arom. H), 7.50 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H, arom. H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = 3.5, 125.0, 129.2, 136.1, 151.8$; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = -94.0, -9.9$; $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, LiCl in MeOH, extern): $\delta = -0.42$.
- [7] Für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählte Einkristalle von **1a** und **1b** wurden passend geschnitten und in Kapillarglasröhrchen eingeschmolzen. Die Daten wurden im Falle von **1a** bei 150 K und im Falle von **1b** bei 286 K gesammelt (Rigaku-Denki-AFC-5 R-Diffraktometer, monochromatische $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator). Strukturdaten von (**1a**)₂ ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Li}_2\text{Si}_6$, $M_r = 641.17$): $a = 9.714(9)$, $b = 11.840(1)$, $c = 9.571(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 112.25(2)^\circ$, $\beta = 106.61(4)^\circ$, $\gamma = 92.10(3)^\circ$, $V = 963.2(18) \text{ \AA}^3$, triklin, Raumgruppe $P1$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.105 \text{ g cm}^{-3}$. Der endgültige R -Wert betrug 0.0575 ($R_w = 0.0612$) für 3874 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. – Strukturdaten von (**1b**)₂ ($\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Li}_2\text{Si}_6$, $M_r = 517.03$): $a = 12.651(4)$, $b = 8.588(9)$, $c = 15.786(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.34(2)^\circ$, $V = 1681.7(20) \text{ \AA}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.029 \text{ g cm}^{-3}$. Der endgültige R -Wert betrug 0.0663 ($R_w = 0.0664$) für 2026 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59374 erhalten werden.
- [8] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–450.
- [9] Die ^7Li -NMR-Signale von Lithiumsilanen liegen normalerweise in Kohlenwasserstoffen bei $\delta \approx 2.2$ und in THF bei $\delta \approx 0.5$, da die Komplexbildung durch THF eine monomere Struktur zur Folge hat; vgl. Lit. [4] und U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5982–5985.
- [10] Die ^7Li -NMR-Signale von Ph_3SiLi , Ph_2MeSiLi und PhMe_2SiLi in THF erscheinen bei $\delta = 0.66, 0.61$ bzw. 0.53 (Lit. [9]).
- [11] Neuere Veröffentlichungen über Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallionen und Phenylgruppen: a) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3215–3220; b) H. Bock, K. G. Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631–632; c) H. Bock, T. Hauck, C. Näther, *Organometallics* **1996**, *15*, 1527–1529.

Das mikroporöse Magnesiumalumophosphat STA-1: Synthese mit einem maßgeschneiderten Templat und Strukturaufklärung an einem Mikrokristall**

Graham W. Noble, Paul A. Wright*, Philip Lightfoot, Russell E. Morris, Kelly J. Hudson, Åke Kvik und Heinz Graafsma

Die Synthese neuartiger mikroporöser Materialien beruhte in den letzten zwanzig Jahren auf der Nutzung von kommerziell erhältlichen organischen Basen als Template. Erst in den letzten Jahren wurde deutlich, daß Laborsynthesen potentieller Template, die hohe Ausbeuten liefern und von leicht erhältlichen Vorläufern ausgehen, einen alternativen Ansatz bieten.^[1–3] Hat man bestimmte Porengrößen und -konnektivitäten als Zielvorstellung und entwirft danach die Templatmoleküle, so sollte man, sofern diese Moleküle eingebaut (und dann nachträglich entfernt) werden, die gewünschten Strukturmerkmale erhalten. Die Strukturen neuer mikroporöser Festkörper wurden bisher mit der Einkristall-Röntgenkristallographie gelöst oder, bei nur in Pulverform erhältlichen Materialien, entweder „ab initio“ aus den Pulverbeugungsdaten oder mit einer Kombination aus Elektronenmikroskopie und Molecular Modeling. Die Entwicklung von Mikrokristall-Beugungsverfahren an Synchrotron-Röntgenstrahlungsquellen hat die Grenze zwischen diesen beiden Kategorien neu definiert. Harding et al. haben die Tauglichkeit dieser Methode demonstriert, indem sie anhand von Beugungsexperimenten an Kristallen mit Volumina von nur $10^4 \mu\text{m}^3$ bekannte mikroporöse Strukturen und Strukturen, die mit bekannten Gerüsten verwandt sind,^[4–5] gelöst haben. Dabei benutzten sie Synchrotron-Röntgenstrahlungsquellen und Flächendetektoren.

Wir berichten hier über die Synthese einer homologen Familie von Diammonium-Templaten und ihrer Anwendung als Template bei der Synthese der neuen, auf Alumophosphat-Zusammensetzung basierenden mikroporösen Festkörper STA-1 und STA-2 (University of St. Andrews). Die Templatkationen sind lineare Dichinuclidinium-Ionen der Formel $[(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{CH}_2)_n(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})]^{2+}$. Sie wurden aufgrund der folgenden Eigenschaften ausgewählt: Flexibilität, Ladung und voluminöse Endgruppen, die für verknüpfte Porenräume sorgen sollten. Diese Ionen wurden bereits zur Synthese von Alumosilicat-Zeolithen eingesetzt; der kleinporige Zeolith SSZ-16 wurde mit Templatmolekülen erhalten, bei denen die Chinuclidineinheiten über eine Tetramethylenkette miteinander verbunden waren.^[1] Unter den festen Produkten unserer eigenen Synthesversuche bildet STA-1 Kristalle, die einer konventionellen Einkristall-Strukturanalyse nicht zugänglich sind. Hier berichten wir über die Strukturaufklärung an einem Mikrokristall unter Einsatz von Synchrotronstrahlung.

[*] Dr. P. A. Wright, G. W. Noble, Dr. P. Lightfoot, Dr. R. E. Morris, K. J. Hudson
The School of Chemistry
St. Andrews University
The Purdie Building, The North Haugh
GB-St. Andrews, Fife, KY16 9ST (Großbritannien)
Telefax: Int. +1334/473808
E-mail: paw2@st-andrews.ac.uk
Prof. Å. Kvik, Dr. H. Graafsma
European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Frankreich)

[**] Wir danken der University of St. Andrews (G. W. N.), der Nuffield Foundation (P. A. W.) und der Royal Society of Edinburgh (R. E. M.) für die finanzielle Unterstützung, der ESRF für Meßzeit und dem EPSRC Solid State NMR-Service der UMIST, insbesondere Miss B. E. Gore, für die MAS-NMR-Spektren.