

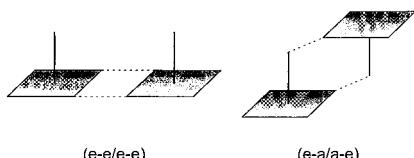
- Lit. [12] und die Gebrauchsanweisung des kommerziellen Testkits zur Genauigkeit der Methode.
- [16] E. M. Anderson, K. M. Larsson, O. Kirk, *Biocatal. Biotransform.* **1998**, *16*, 181–204.
- [17] Die E_{app} -Werte sind gegeben durch das Verhältnis der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten, die aus der Hydrolyse der reinen (*R*)- oder (*S*)-Enantiomere bestimmt wurden. E_{true} -Werte sind aus der kinetischen Racematspaltung abgeleitet und beinhalten folglich auch die Konkurrenzreaktion zwischen beiden Enantiomeren um das aktive Zentrum des Enzyms.
- [18] Mehr als 50000 Mutanten können pro Tag durchgemustert werden, wenn die Analysenzeit auf ca. 1 Minute pro Test verringert wird und die Pipettierschritte schneller durchgeführt werden können.

Magnetische Wechselwirkungen als supramolekulare Funktion: Struktur und magnetische Eigenschaften wasserstoffverbrückter zweikerniger Kupfer(II)-Komplexe**

Winfried Plass,* Axel Pohlmann und Jens Rautengarten
Professor Ernst-Gottfried Jäger zum 65. Geburtstag gewidmet

Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine Schlüsselrolle bei Wechselwirkungen in biologischen Systemen, in der supramolekularen Chemie und beim Kristall-Engineering.^[1] Daher sind sie auch für das Verständnis der Eigenschaften entsprechender magnetischer Materialien wichtig.^[2] Insbesondere konnte für einige Kupfer(II)-Koordinationsverbindungen gezeigt werden, dass die Variation supramolekularer Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften der durch diese Wechselwirkungen gebildeten Koordinationspolymere entscheidend beeinflusst.^[3]

Kupfer(II)-Komplexe sind wohl untersucht; dabei wurden für zweikernige Einheiten nur zwei Anordnungen für Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen (Schema 1). Entspre-



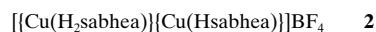
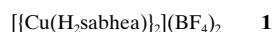
Schema 1. Schematische Darstellung der für zweikernige Kupfer(II)-Komplexe mit quadratisch-planarer Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Ionen nachgewiesenen Wasserstoffbrückenbindungsmuster (e: äquatoriale Position, a: apicale Position).

[*] Prof. Dr. W. Plass, Dipl.-Chem. A. Pohlmann,
Dipl.-Chem. J. Rautengarten
Fachbereich für Chemie und Biologie, Anorganische Chemie
Universität Siegen
Adolf-Reichwein-Straße, 57068 Siegen (Deutschland)
Fax: (+49) 271-740-2555
E-mail: plass@chemie.uni-siegen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dem John-von-Neumann-Institut für Computing danken wir für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit am Supercomputerzentrum des Forschungszentrums Jülich (Projekt: Magnetische Wechselwirkungen in Übergangsmetallverbindungen).

chend der durch Kupfer(II)-Ionen bevorzugten quadratisch-planaren Koordinationsumgebung mit der Möglichkeit eines oder zweier zusätzlicher apicaler Liganden können diese Wasserstoffbrücken entweder als äquatorial-äquatorial (e-e) oder als äquatorial-apical (e-a) bezüglich der Position der beteiligten Donor- und Acceptoratome bezeichnet werden. Betrachtet man die magnetischen Orbitale an jedem Kupfer(II)-Ion als durch die kurzen äquatorialen Bindungen festgelegt, was einem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit möglicher Beimischung von d_{z^2} -Charakter entspricht, so würde eine qualitative Struktur-Eigenschafts-Beziehung eine antiferromagnetische Kopplung für (e-e/e-e)-verbrückte Anordnungen und schwache Wechselwirkungen, die von ferromagnetischer Natur sein sollten, für (e-a/a-e)-verbrückte Anordnungen vorhersagen. Die Größe der magnetischen Kopplung sollte zusätzlich von der Stärke der beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen abhängig sein. Dieses Konzept stimmt mit den experimentell ermittelten magnetischen und Strukturdaten relevanter Systeme überein.^[4]

Um diese qualitative Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu überprüfen, stellten wir den Kupfer(II)-Komplex des dreiwertigen, fünfzähligen Chelatliganden *N*-Salicylidien-2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin (H_3sabhe) her. Das resultierende selbstkomplementäre Komplexkation $[Cu(H_3sabhe)]^+$ konnte als wasserstoffverbrückter, zweikerniger Komplex **1** isoliert werden. Komplex **1** lässt sich in wässriger Lösung durch Deprotonierung reversibel in **2** überführen, den ersten dreifach wasserstoffverbrückten zweikernigen Kupfer(II)-Komplex.



Die Röntgenstrukturanalysen^[5] der isolierten Verbindungen **1**·0.5EtOH·0.25H₂O (**1a**) und **2**·H₂O (**2a**) ergaben in beiden Fällen eine wasserstoffverbrückte zweikernige Struktur für die kationischen Kupfer(II)-Komplexe (Abbildung 1). Die vorgebildete coplanare Anordnung dreier Donoratome des H_3sabhe -Liganden (O1, N1 und N2; vgl. Abbildung 1) legt die Orientierung der äquatorialen Ebene der verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Ionen fest.^[6] Dies entspricht auch der beobachteten Verlängerung der apicalen Cu-O-Bindung um 25–30 pm gegenüber der entsprechenden äquatorialen Bindung (vgl. Abbildung 1). Die beiden Wasserstoffbrückenbindungen in **1** werden durch die äquatorial koordinierende Alkoholgruppe als Donor und durch das Phenolatsauerstoffatom als Acceptor gebildet; dies führt zu einem (e-e/e-e)-Verbrückungsmuster (vgl. Schema 1). Der O···O-Abstand liegt mit 260 pm im Bereich starker O-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen.^[1f] In **1** sind die beiden apical koordinierenden Alkoholgruppen *cis* bezüglich der durch die Wasserstoffbrückenbindungen aufgespannten Ebene orientiert, wodurch deren Sauerstoffatome zur Bildung einer dritten Wasserstoffbrückenbindung bereits vororientiert sind (der interatomare Abstand zwischen O3 und O3A beträgt 353 pm).

Die Deprotonierung einer der beiden apicalen Alkoholgruppen, wie in **2** beobachtet, erhöht die Fähigkeit des

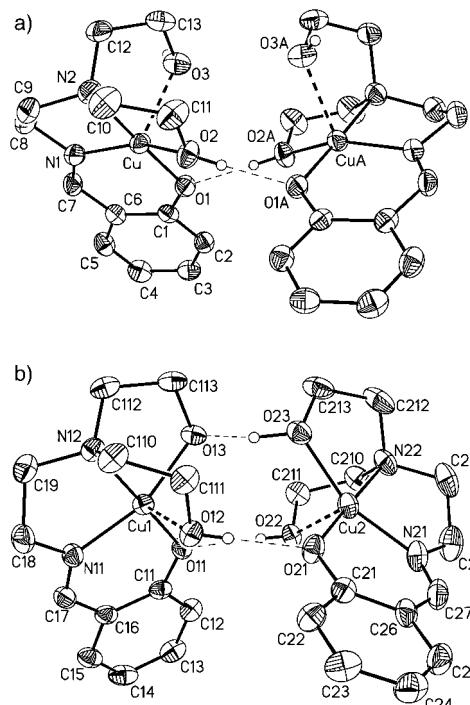


Abbildung 1. Molekülstrukturen der wasserstoffverbrückten kationischen Komplexe **1** (a) und **2** (b) in Kristallen von **1a** bzw. **2a**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthalts wahrscheinlichkeit von 50%. Der Über sichtlichkeit halber sind nur die an alkoholische Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome dargestellt. Die Bindungen zu Atomen in apikal er Position der Koordinationspolyeder sind unterbrochen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen, Abstände für Wasserstoffbrücken (dünne unterbrochene Linien) und interatomare Abstände [pm] sowie Bindungs winkel [$^{\circ}$]: **1a**: Cu-O1 189.5(2), Cu-O2 200.5(2), Cu-O3 225.4(2), Cu-N1 192.5(2), Cu-N2 201.9(2); O1 ... O2A 259.6(3), O3 ... O3A 353.4(3), Cu ... CuA 473.6(2); O1-Cu-N2 178.36(9), O2-Cu-N1 151.49(9), O2-Cu-O3 98.26(8), O3-Cu-N1 107.36(9). **2a**: Cu1-O11 192.7(2), Cu1-O12 226.0(2), Cu1-O13 196.3(2), Cu1-N11 193.8(2), Cu1-N12 204.4(2), Cu2-O21 191.8(2), Cu2-O22 227.9(2), Cu2-O23 198.5(2), Cu2-N21 193.1(3), Cu2-N22 203.8(2); O11 ... O22 266.4(3), O12 ... O21 265.8(3), O13 ... O23 244.2(3), Cu1 ... Cu2 461.4(2); O11-Cu1-N12 174.50(8), O12-Cu1-N11 101.49(9), O12-Cu1-O13 94.35(8), O13-Cu1-N11 160.36(9), O21-Cu2-N22 176.50(9), O22-Cu2-N21 105.11(9), O22-Cu2-O23 90.44(8), O23-Cu2-N21 159.81(10).

entsprechenden Sauerstoffatoms, als Wasserstoffbrückenacceptor zu fungieren, und begünstigt so die Bildung der dritten Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Kupfer(II)-Einheiten. Damit verbunden ist ein Konformationswechsel des Ethyldiamin-Chelattrings (N1-C8-C9-N2: δ in **1** und λ in **2**, vgl. Abbildung 1), der eine Neuordnung der Kupfer(II)-Koordinationsumgebung ermöglicht, sodass die neuen äquatorialen Ebenen die zusätzlich wasserstoffverbrückten Sauerstoffatome O13 und O23 enthalten (siehe Abbildung 1b). Das daraus resultierende, bisher unbekannte (e-e/e-a/a-e)-Verbrückungsmuster geht mit einem sehr kurzen O ... O-Abstand von 244 pm (O13 ... O23) einher, der im Bereich von sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen liegt,^[1f] wogegen die beiden anderen Wasserstoffbrückenbindungen (O12 ... O21 und O11 ... O22: 266 pm) etwas länger sind als im protonierten Komplex **1**.

Die X-Band-ESR-Spektren mikrokristalliner Pulver von **1a** und **2a** bei 50 K enthalten ein breites, nicht strukturiertes Signal ohne detektierbare Hyperfeinstruktur bei $g = 2.09$

(Abstand der Extrema: 10 mT) und $g = 2.10$ (Abstand der Extrema: 13 mT) und ein Signal bei halbem Feld entsprechend dem verbotenen ($\Delta m_s = 2$)-Übergang bei etwa 150 mT. Weiterhin zeigen die ESR-Spektren die für austauschgekoppelte Kupfer(II)-Zentren erwartete Temperaturabhängigkeit des Halbfeldsignals. Ähnliche Ergebnisse lieferte die X-Band-ESR-Spektroskopie an gefrorenen wässrigen Lösungen von **1** und **2**. Insbesondere wurde die Bande des Halbfeld-Übergangs für das erwartete austauschgekoppelte System beobachtet.

Die magnetische Suszeptibilität χ polykristalliner Proben von **1a** und **2a** wurde im Temperaturbereich von 2–295 K mit einem SQUID-Suszeptometer bei einer angelegten Feldstärke von $H = 10$ kOe gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des Produktes $\chi_M T$ ist in Abbildung 2 dargestellt. Bei höherer

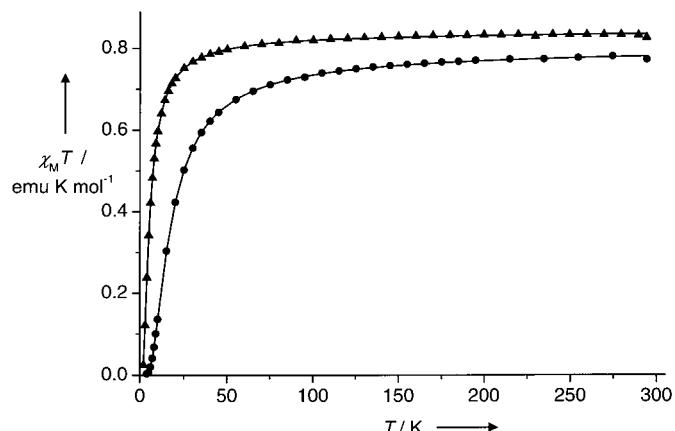


Abbildung 2. Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für **1a** (●) und **2a** (▲). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte (vgl. Text).

Temperatur gehorchen die Suszeptibilitätsdaten dem Curie Weiss-Gesetz, und $\chi_M T$ ist nahe dem erwarteten Spin-only Wert für zwei unabhängige Kupfer(II)-Zentren pro Molekül. Die Abnahme von $\chi_M T$ beim Abkühlen ist in Einklang mit dem Vorliegen intramolekulärer antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den wasserstoffverbrückten Kupfer(II)-Zentren von **1** und **2**. Die quantitative Analyse der nach diamagnetischer Korrektur erhaltenen Suszeptibilitätsdaten wurde entsprechend dem isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell mit $\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ durchgeführt. Die in Abbildung 2 gezeigten Anpassungen an die experimentellen Daten wurden mit den magnetischen Parametern $g = 2.07$, $J = -21$ cm⁻¹ für **1a** und $g = 2.12$, $J = -7$ cm⁻¹ für **2a** erhalten.

Zur Untersuchung der Elektronenstruktur der kationischen Komplexe von **1** und **2** wurden quantenchemische Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt.^[7] In allen Berechnungen wurden Split-Valence-Basisätze verwendet, die um diffuse Funktionen für die Sauerstoffatome erweitert wurden, um eine gute Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindungen zu ermöglichen.^[8] Die Optimierung der Strukturparameter wurde mit dem gradientenkorrigierten Funktional Becke88/Perdew91 (B88/PW91) durchgeführt.^[9] Die berechneten Strukturparameter

stimmen gut mit den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen überein. Insbesondere gilt dies für die Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Zentren (berechnet für **1**: $\tau = 0.43$; für **2**: Cu1 $\tau = 0.28$, Cu2 $\tau = 0.33$; für die Daten aus der Kristallstrukturanalyse siehe Lit. [6]) und für das WasserstoffbrückenbindungsSchema (berechnete Strukturdaten für **1**: O1 … O2A 259, O3 … O3A 355; für **2**: O11 … O22 265, O12 … O21 265, O13 … O23 242 pm; für die Daten aus der Kristallstrukturanalyse siehe Abbildung 1).

Mithilfe des „Broken-Symmetry“-Formalismus ist die Berechnung der Singulett-Triplett-Aufspaltung bei austauschgekoppelten Systemen mit einem ungepaarten Elektron pro Zentrum mit $J = E_B - E(S=1)$ ^[10] möglich, wobei E_B die Energie des Broken-Symmetry-Zustands ist. Dies ist in Einklang mit dem Vorschlag von Perdew, Savin et al.,^[11] nach dem die Broken-Symmetry-Determinante die korrekte Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen für einen Singulett-Zustand ist. Die mit dem B88/PW91-Funktional berechneten Austauschkopplungskonstanten (**1**: -68 , **2**: -31 cm^{-1}) sind verglichen mit den experimentellen Werten zu groß, was zur üblicherweise beobachteten Überschätzung der Stabilisierung des Singulett-Zustands gegenüber dem Triplett-Zustand durch DFT-Methoden passt. Daher lässt sich durch Einbeziehen von Hartree-Fock(HF)-Beiträgen, die im Allgemeinen die relative Stabilität des Triplett-Zustands überschätzen, die Genauigkeit der berechneten Werte verbessern.^[10] Folglich erhält man mit der Hybrid-Methode b3lyp^[12] Austauschkopplungskonstanten von -17 und -6 cm^{-1} für **1** bzw. **2**, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Die aus den Broken-Symmetry-Berechnungen erhaltenen magnetischen Orbitale haben überwiegend $d_{x^2-y^2}$ -Charakter mit Beiträgen von Orbitalen der koordinierenden äquatorialen Sauerstoff- und Stickstoffatome. Dies passt zur beobachteten verzerrt quadratischen Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Zentren. Die bei **2** geringere Austauschkopplungskonstante als bei **1** deutet darauf hin, dass nur Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ (e-e) in der Lage sind, eine Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Kupfer(II)-Zentren effektiv zu vermitteln. Insbesondere müssen sowohl die Wasserstoffbrückendonor- als auch die Wasserstoffbrückenacceptoratome Beiträge zu den entsprechenden magnetischen Orbitalen liefern. Nach einer theoretischen Studie am Modellsystem $[(\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O}))_2]$ besteht für wasserstoffverbrückte Kupfer(II)-Komplexe eine Korrelation zwischen dem O … O-Abstand der Wasserstoffbrücken und den magnetischen Eigenschaften.^[13] Aus dieser Korrelation folgt für die beiden Komplexe **1** und **2** eine sehr viel größere Austauschkopplungskonstante im Bereich von -80 bis -100 cm^{-1} . Dies ist ein Hinweis auf die wichtige Rolle, die die relative Orientierung der magnetischen Orbitale zueinander spielt, welche bei **1** und **2** von der coplanaren Orientierung im Modellsystem $[(\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O}))_2]$ ^[13] deutlich abweicht.

Wir konnten ausgehend von einer selbstkomplementären Kupfer(II)-Koordinationseinheit den ersten dreifach wasserstoffverbrückten zweikernigen Übergangsmetallkomplex herstellen. In diesem System lassen sich die dreifach (**2**) und die zweifach wasserstoffverbrückte Form (**1**) reversibel durch Protonentransfer ineinander überführen. Ihre magnetischen

und Struktureigenschaften belegen, dass eine magnetische Struktur-Eigenschafts-Beziehung basierend auf einem einfachen Abstandskriterium für die Wasserstoffbrückenbindungen nicht ausreichend ist. Es hat sich vielmehr gezeigt, dass die Schlüsselrolle zum Verständnis der magnetischen Eigenschaften dem Verbrückungsmuster der Wasserstoffbrücken zukommt. Dagegen sind die Abstände innerhalb der Wasserstoffbrücken und die relative Orientierung der magnetischen Orbitale der beiden Kupfer(II)-Einheiten zueinander innerhalb des Verbrückungsmusters für die Feinabstimmung der magnetischen Eigenschaften verantwortlich.

Experimentelles

Der Ligand H₃sabhea wurde nach bekanntem Verfahren hergestellt.^[14]

1a: 0.25 g (1 mmol) H₃sabhea, gelöst in 10 mL Ethanol, wurden zu einer Lösung von 0.34 g (1 mmol) Cu(BF₄)₂ · 6H₂O in 10 mL Ethanol bei Raumtemperatur gegeben. Die resultierende dunkelgrüne Lösung wurde 30 min gerührt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen bildeten sich grüne Kristalle von **1a**, die mit Ethanol gewaschen wurden (0.25 g, 61%). Elementaranalyse ber. für C₂₇H_{41.5}B₂Cu₂F₈N₄O_{6.75}: C 39.04, H 5.04, N 6.74%; gef.: C 38.93, H 5.06, N 6.81.

2a: Der in 10 mL Wasser gelöste Ligand H₃sabhea (0.50 g, 2 mmol) wurde mit 2 mL einer 2N wässrigen NaOH versetzt. Zur resultierenden Lösung wurden 0.69 g (2 mmol) Cu(BF₄)₂ · 6H₂O, gelöst in 10 mL Wasser, gegeben. Die Lösung wurde 30 min gerührt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen bildeten sich blaue Kristalle von **2a** (0.42 g, 57%). Elementaranalyse ber. für C₂₆H₃₉BCu₂F₄N₄O₇: C 42.57, H 5.36, N 7.64%; gef.: C 42.57, H 5.16, N 7.41.

Eingegangen am 17. April 2001,
veränderte Fassung am 1. August 2001 [Z 16956]

- [1] a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**; b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; c) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**; d) G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, Chichester, **1996**; e) D. Braga, F. Greponi, A. G. Orpen, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, Kluwer, Dordrecht, **1999**; f) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [2] *Magnetism: A Supramolecular Function* (Hrsg.: O. Kahn) (NATO ASI Ser. Ser. C **1996**, 484).
- [3] a) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguier, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782–789; b) J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. Gulbrandsen Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6374–6381.
- [4] a) J. M. Moreno, J. Ruiz, J. M. Dominguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 111–115; b) J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2965–2970; c) P. J. van Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *234*, 87–94; d) S. Kotila, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 742–752.
- [5] Kristallstrukturdaten: **1a**: C₂₇H_{41.5}B₂Cu₂F₈N₄O_{6.75}, $M = 830.8$, Kristallabmessungen $0.1 \times 0.2 \times 0.4$ mm, tetragonal, $P\bar{4}2_1c$, $a = 1580.50(7)$, $c = 1350.70(9)$ pm, $V = 3.3740(3)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.636 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1702$, $T = 183$ K, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.354 \text{ mm}^{-1}$, θ -Bereich $1.82–27.01^\circ$, 19045 gemessene, 3683 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.056$), 237 Parameter, $wR_2 = 0.070$, $R_1 = 0.032$ für 2722 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, Flack-Parameter $x = 0.52(2)$, max./min. Restelektronendichte $0.3 / -0.3 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. **2a**: C₂₆H₃₉BCu₂F₄N₄O₇, $M = 733.5$, Kristallabmessungen $0.05 \times 0.1 \times 0.5$ mm, monoklin, $P2_1/c$, $a = 1426.35(7)$, $b = 1838.00(9)$, $c = 1160.78(6)$ pm, $\beta = 94.1310(10)^\circ$, $V = 3.0352(3)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.605 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1512$, $T = 183$ K,

$\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 1.476 \text{ mm}^{-1}$, θ -Bereich $1.43\text{--}26.99^\circ$, 16338 gemessene, 6419 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.030$), 461 Parameter, $wR_2 = 0.085$, $R_1 = 0.039$ für 5015 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, max./min. Restelektronendichte $0.4\text{--}0.4 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Die kristallographischen Daten wurden auf einem Bruker-AXS-SMART-Diffraktometer aufgenommen und einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und mit der gesamten Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, Universität Göttingen, 1997). Im Falle von **1a** sprechen die beobachteten systematischen Auslöschungen für eine der beiden tetragonalen Raumgruppen $P\bar{4}2_1c$ oder $P4/mnc$. Versuche, die Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4/mnc$ zu lösen, waren erfolglos. In Übereinstimmung mit der Intensitätsstatistik wurde daher die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ gewählt. Die Verfeinerung ergab einen Flack-Parameter von 0.5 (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881), der auch durch Inversion des Parametersatzes nicht reduziert werden konnte. Daher wurde die abschließende Verfeinerung für einen racemischen Zwillings vorgenommen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der alcoholschen Hydroxygruppen wurden isotrop verfeinert, während alle übrigen Wasserstoffatome mit dem entsprechenden Modell berechnet wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-161491 (**1a**) und CCDC-161490 (**2a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] **1a:** $\tau = 0.45$; **2a:** $\text{Cu}_1, \tau = 0.24$, $\text{Cu}_2, \tau = 0.28$. Für die Definition von τ siehe A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [7] High Performance Computational Chemistry Group, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, Version 4.0.1 (2001), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA.
- [8] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4391–4400.
- [9] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [10] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400.
- [11] a) J. P. Perdew, A. Savin, K. Burke, *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 4531–4541; b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 197–205.
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [13] F. Nepveu, S. Gehring, L. Walz, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 300–304.
- [14] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1635–1644.

Mikroporöses Siliciumnitridimid: Steuerung der Porengröße und katalytische Eigenschaften**

David Farrusseng, Klaus Schlichte, Bernd Spliethoff, Annette Wingen, Stefan Kaskel,* John S. Bradley und Ferdi Schüth

Mikro- und mesoporöse Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und Porenvolumen sind von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren und Feststoffmembranen.^[1] Um Materialien mit definierter Porenstruktur zu erhalten, werden molekulare, ionische, polymere oder supramolekulare Template eingesetzt, mit denen die Netzwerkbildung molekularer oder ionischer Vorstufen gesteuert werden kann.^[2] Durch Entfernen des eingeschlossenen Templates entstehen Muster mit charakteristischer Porengröße, -form und -struktur. Trotz des ständig wachsenden Interesses, diese Templatmethoden auch auf nichttoxische Materialien zu übertragen, wurden bisher nur im Fall der Sulfide sowie einiger Super-Berliner-Blau-Verbindungen mikro- und mesoporöse nichttoxische anorganische Materialien synthetisiert.^[3] Nitridosodalithe mit sehr kleinen und für organische Substrate wahrscheinlich nicht zugänglichen Poren wurden durch Festkörperreaktion von HPN_2 und zweiwertigen Metallsalzen erhalten.^[4]

Verschiedene Methoden zur Synthese von dichtem Siliciumnitrid, ausgehend von elementarem Silicium, Siliciumtetrachlorid oder -carbodiimid, wurden bereits beschrieben.^[5] Die ersten mikroporösen Siliciumnitridimide mit einer mittleren Porengröße von 0.7 nm wurden hingegen von Bradley und Dismukes durch Pyrolyse von Polysilazanen erhalten.^[6] Mesoporöses Siliciumnitridimid mit enger Porengrößenverteilung (mittlerer Poredurchmesser $\bar{d} = 5.6 \text{ nm}$) und hoher spezifischer Oberfläche bis zu $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wurde vor kurzem durch Ammonolyse von Siliciumtetrachlorid in organischen Lösungsmitteln hergestellt.^[7]

Im Folgenden beschreiben wir eine templatgesteuerte Methode, mit der es möglich ist, die Porengröße von mikroporösen Siliciumnitrid-Materialien in einem weiten Bereich von primären bis hin zu sekundären Mikroporen zu steuern. Bei diesem Verfahren wird Tris(dimethylamino)silylamin $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiNH}_2$ **1**^[8] in einer konzentrierten Lösung von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 11\text{--}17$) in heißem Acetonitril ammonolytiert. Die Ammonolyse kann als Analogon zur Siliciumoxidherstellung durch Sol-Gel-Verfahren angesehen werden, bei der partiell hydrolysiertes Tetramethoxysilan und Wasser verwendet wird. Das nach dem Abkühlen erhaltene Gel wird

[*] Dr. S. Kaskel, Dr. D. Farrusseng, K. Schlichte, B. Spliethoff, Dr. A. Wingen, Dr. F. Schüth
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2995
E-mail: kaskel@mpi-muelheim.mpg.de
Dr. J. S. Bradley
Department of Chemistry, University of Hull
Cottingham Road, Hull HU6 7RX (Großbritannien)

[**] Wir danken Dr. P. Ågren und U. Specht für hilfreiche Diskussionen zur Physisorption und Synthese der Vorstufen. S.K. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Reimar-Lüst-Stipendium.