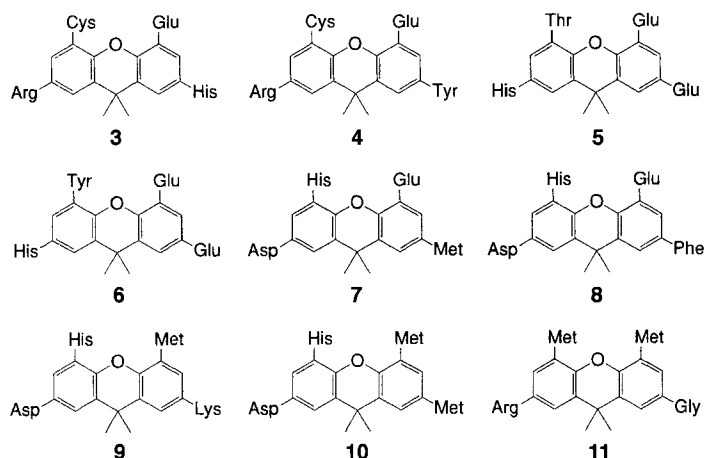


Abb. 3. Darstellung der sechs Xanthen-Teilbibliotheken in einer Karte, die mit der vollständigen Xanthenbibliothek trainiert wurde. Die Zahl der nicht belegten Neuronen ist unter den Karten angegeben. Bei a) und b) sind die Alkylaminosäuren weggelassen, bei c) die basischen Aminosäuren, bei d) die Hydroxy- und Methylthio-funktionalisierten Aminosäuren und bei f) die Aminosäuren mit einer zweiten Säure- oder einer Amidfunktion [9].



Schema 1. Neun Xanthenderivate, die das Neuron (6,13) der Kohonen-Karte, die mit der vollständigen Xanthenbibliothek trainiert wurde, belegen.

7 und 8 sowie 9 und 10) – auch ein Chemiker würde sie zusammengruppieren. Zwischen diesen vier Paaren jedoch sind die Ähnlichkeiten nicht so offensichtlich. Erst die Analyse mit dem Kohonen-Netz zeigte, daß sie sich in der Verteilung des elektrostatischen Potentials auf der Moleküloberfläche gleichen – eine Entdeckung, die sich nicht auf einfache Weise aus den Strukturformeln ableiten läßt.

Es wäre interessant, das Ergebnis dieser Art von Ähnlichkeitsanalyse mit Aktivitätsdaten zu vergleichen. Leider ist nur von zwei der Verbindungen aus der Xanthenbibliothek^[3b] die genaue Aktivität bekannt. Wir fanden, daß zusammen mit dem aktivsten Inhibitor weitere 41 Verbindungen einem Neuron des Kohonen-Netzes zugeordnet wurden. Unserer Meinung nach sind diese Verbindungen ein lohnendes Ziel für weitere Untersuchungen.

Eingegangen am 17. Juli 1995 [Z 8217]

Stichworte: Autokorrelation · Computerchemie · Neuronale Netze · Verbindungsbibliotheken

- [1] M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1233–1251; E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *ibid.* **1994**, *37*, 1385–1401.
- [2] M. Wagnier, J. Sadowski, J. Gasteiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7769–7775.
- [3] a) T. Carell, E. A. Wintner, A. Bashir-Hashemi, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2059; b) T. Carell, E. A. Wintner, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1994**, *106*, 2162–2165 bzw. **1994**, *33*, 2062; T. Carell, E. A. Wintner, A. J. Sutherland, J. Rebek, Jr., Y. M. Dunayevskiy, P. Vouros, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 171–183.
- [4] Dreibuchstellige Abkürzungen der 19 L-Aminosäuren, die als Bausteine eingesetzt wurden: Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Pro, Arg, Lys, His, Ser, Thr, Met, Phe, Tyr, Trp, Glu, Asp, Asn, Cys.
- [5] J. Gasteiger, C. Rudolph, J. Sadowski, *Tetrahedron Comput. Methodol.* **1990**, *3*, 537–547; J. Sadowski, J. Gasteiger, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2567–2581; J. Sadowski, J. Gasteiger, G. Klebe, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 1000–1008.
- [6] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3219–3228; J. Gasteiger, H. Saller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 699–701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 687–689.
- [7] T. Kohonen, *Self-Organization and Associative Memory*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **1989**.
- [8] J. Zupan, J. Gasteiger, *Neural Networks for Chemists – An Introduction*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [9] Die sechs Gruppen, in die die 18 L-Aminosäuren eingeteilt wurden: 1) Gly, Ala, Val, 2) Leu, Ile, Pro, 3) Arg, Lys, His, 4) Ser, Thr, Met, 5) Phe, Tyr, Trp, 6) Glu, Asp, Asn.

Strukturbestimmende C–H···O–Si-Wasserstoffbrückenbindungen im Cobaltocenium-Fluorid-Nonasil**

Peter Behrens*, Gianpietro van de Goor und Clemens C. Freyhardt

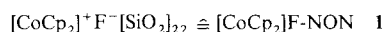
Die Bildung von zeolithartigen Festkörpern durch hydrothermale Behandlung von Silicat-Gelen oder -Lösungen in Gegenwart von organischen Molekülen wird derzeit intensiv untersucht^[1]. Die organischen Moleküle, beispielsweise Amine, Alkylammonium-Ionen oder cyclische Ether, werden in die Hohlräume des kristallisierenden Gerüsts eingeschlossen und beeinflussen die entstehende Struktur. Dabei bestehen allerdings kaum eindeutige Wirt-Gast-Beziehungen im Sinne eines echten Templat-Effekts. Im Einklang damit liegen die Gastmoleküle in den meisten Verbindungen bei Raumtemperatur orientierungs- oder rotationsfehlgeordnet vor^[1]. Dennoch ist zumindest in eingeschränktem Maße eine Kontrolle über das Reaktionsprodukt möglich, die zum planbaren Design von Festkörperstrukturen^[2] führen kann (strukturdirigierende Festkörpersynthese). Als wesentliche Parameter wurden die Größe und die Gestalt der strukturdirigierend wirkenden Moleküle erkannt, die die Größe und Form der entstehenden Hohlräume im Tetraedernetzwerk der Wirtsubstanz bestimmen^[3]. Einzelheiten der Wechselwirkung zwischen den organischen Gastmolekülen und dem Wirtgerüst sind aber nur in wenigen Fällen bekannt.

[*] Prof. Dr. P. Behrens, Dipl.-Chem. G. van de Goor
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-578
E-mail: pbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de
Dr. C. C. Freyhardt
Fakultät für Chemie der Universität Konstanz

[**] Diese Arbeiten wurden im Arbeitskreis von Prof. J. Felsche an der Universität Konstanz durchgeführt. Wir danken ihm, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Be1664/1-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

Es besteht derzeit ein erhebliches Interesse, metallorganische Komplexe als Komponenten beim Aufbau von anorganischen Festkörpern zu nutzen^[4]. So wurden z.B. Metallocen-Komplexe in Schichtstrukturen von Sulfiden intercaliert^[4a-c] und in Zeolithe inseriert^[4d, e]. Diese Reaktionen ergeben meist Produkte mit nicht eindeutig definierter Stöchiometrie, die strukturell nur schwierig zu charakterisieren sind. Die Selbstorganisation aus der Lösung ergibt dagegen stöchiometrische Produkte, die häufig in Form von Einkristallen anfallen, wie dies jüngst Schwarz et al.^[4f] am Beispiel der Reaktion von Cobaltocenium-Kationen, Hexacyanoferrat(II)-Anionen und Trimethylzinchlorid zeigen konnten, die zu einer Kanaleinschlußverbindung mit dreidimensionaler Gerüststruktur führt.

Die strukturdirigierende Wirkung metallorganischer Komplexe bei der hydrothermalen Synthese von zeolithartigen Verbindungen wurde kürzlich nachgewiesen^[5-7]. Wir konnten zeigen^[6], daß das Cobaltocenium-Kation $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{CoCp}_2]^+$, die Bildung stöchiometrisch definierter Clathrasilole^[8a] vom Nonasil-, Octadecasil- und Dodecasil-1H-Typ dirigiert (abgekürzt als NON, AST bzw. DOH^[8b]); die Topologie der Nonasil-Struktur ist in Abb. 1 a gezeigt). Dabei werden bei zunehmender Temperatur Strukturen mit größeren Käfigen gebildet^[9]. Von besonderem Interesse ist das nach der Fluoridmethode^[10] hergestellte Nonasil $[\text{CoCp}_2]\text{F}[\text{SiO}_2]_{22}$ **1**, das im nied-



rigsten Temperaturbereich (zwischen 420–440 K) kristallisierende Produkt. Die bei 220 K durchgeführte Röntgen-Einkristallstrukturanalyse^[11] dieses Produkts ergab einige außergewöhnliche Merkmale^[6].

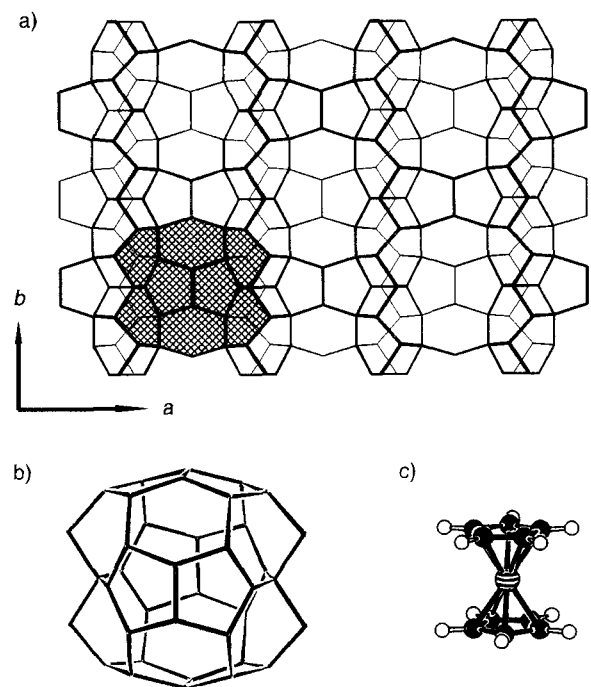


Abb. 1. a) Topologie der Nonasilstruktur (die Sauerstoffatome sind weggelassen); b) der $[\text{5}^8\text{6}^{12}]$ -Käfig der Nonasilstruktur, dessen Struktur der des Cobaltocenium-Kations (c) gleicht.

Aufgrund der Übereinstimmung zwischen der Form des größten Hohlräume der Nonasil-Struktur, dem $[\text{5}^8\text{6}^{12}]$ -Käfig, und der Struktur des Sandwich-Komplexes (Abb. 1 b und 1 c), kann man vermuten, daß das metallorganische Kation diesen

Hohlraum besetzt. Tatsächlich fanden wir das Cobaltocenium-Kation in der erwarteten Orientierung mit einer gestaffelten Konformation, die symmetriekonform zum Inversionszentrum in der Mitte des Käfigs (am Ort des Co-Atoms) ist. Das Kation liegt in diesem Käfig fixiert vor und weist keine Rotationsfehlordnung in bezug auf seine fünfzählige Hauptachse auf (Abb. 2 a). Dies ist unerwartet, da Sandwich-Komplexe mit unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden häufig schon in einfachen Salzen solche Fehlorderungen zeigen; für zeolithartige Wirt-Gast-Verbindungen, deren Gäste bei Raumtemperatur fast immer fehlgeordnet vorliegen, ist dieses Verhalten noch ungewöhnlicher. Eine reversible Phasenumwandlung, die sich dem Einsetzen der Rotation der $[\text{CoCp}_2]^+$ -Ionen zuordnen läßt, wurde mit der Mikrokalorimetrie (DSC) bei $T_c = 485$ K nachgewiesen^[6].

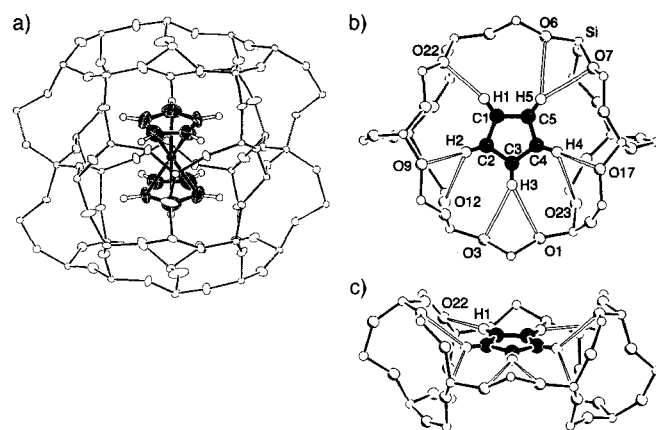


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall [11]: a) ORTEP-Zeichnung des $[\text{5}^8\text{6}^{12}]$ -Käfigs mit dem Cobaltocenium-Kation; b) und c) SCHAKAL-Ansichten zu den C-H...O-Si-Wechselwirkungen zwischen dem Cobaltocenium-Kation und dem SiO_2 -Gerüst. Wichtige Bindungslängen und -winkel (jeweils $d(\text{H}\cdots\text{O})$ in Å, $d(\text{C}\cdots\text{O})$ in Å, $\angle \text{C-H}\cdots\text{O}$ in $^\circ$): C1-H1...O22: 2.309, 3.369, 166.7; C2-H2...O9: 2.645, 3.527, 138.5; C2-H2...O12: 2.846, 3.527, 121.1; C3-H3...O1: 2.604, 3.591, 151.6; C3-H3...O3: 2.700, 3.677, 150.3; C4-H4...O17: 2.699, 3.544, 134.8; C4-H4...O23: 2.884, 3.554, 120.4; C5-H5...O6: 2.765, 3.704, 145.3; C5-H5...O7: 2.644, 3.649, 154.5.

Die genaue Betrachtung der C-H...O-Si-Kontakte, wie sie sich aus der Röntgenstrukturanalyse^[11] ergeben, zeigt auf, welcher Art die ungewöhnlich starken Wirt-Gast-Wechselwirkungen sind, die für die Abwesenheit der Fehlordnung verantwortlich sind. Die Abbildungen 2 b und 2 c geben die Anordnung eines Cyclopentadienylringes in bezug auf die umgebenden Sauerstoffatome des Gerüsts wieder (wegen des Inversionszentrums am Ort des Cobaltatoms ist die Situation für den gegenüberliegenden Fünfring entsprechend). Für vier der fünf Wasserstoffatome (H2 bis H5) eines Cp-Ringes ergeben sich C-H...O-Si-Kontakte mit Abständen im Bereich von $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 2.60\text{--}2.88$ Å bzw. $d(\text{C}\cdots\text{O}) = 3.53\text{--}3.70$ Å ($\angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 120\text{--}155^\circ$), wobei pro Wasserstoffatom jeweils zwei Sauerstoffatome des Gerüsts in diesem Abstandsbereich liegen. Das fünfte Wasserstoffatom eines Cp-Ringes (H1) weist nur einen C-H...O-Si-Kontakt auf, der jedoch wesentlich kürzer ist ($d(\text{H1}\cdots\text{O}) = 2.31$ Å bzw. $d(\text{C1}\cdots\text{O}) = 3.37$ Å; $\angle \text{C-H1}\cdots\text{O} = 167^\circ$).

Daß C-H...O-Wechselwirkungen in organischen Kristallen tatsächlich vorhanden sind^[13, 14] und daß sie die Packung von Molekülen im Kristall^[14], Fehlorderungsphänomene^[15] und thermische Parameter benachbarter Atome^[16] beeinflussen können, wurde in den letzten Jahren belegt. Auf der Basis dieser Arbeiten wurden Kriterien für die Existenz von C-H...O-Was-

serstoffbrückenbindungen in organischen Verbindungen entwickelt^[17, 18]. Jene von Steiner^[18] lauten: $d(\text{H} \cdots \text{O}) < 2.8 \text{ \AA}$ und $\angle \text{C-H} \cdots \text{O} > 90^\circ$.

Die gegabelten C-H \cdots O-Wechselwirkungen der H-Atome H2 bis H5 stehen somit an der Grenze zwischen van-der-Waals-Kontakten^[19] und Wasserstoffbrückenbindungen. Solche C-H \cdots O-Wechselwirkungen liegen wohl in vielen Porosilen^[8a] mit organischen Gastmolekülen vor, obwohl nur wenige quantitative Untersuchungen dazu bekannt sind. Im Trioxan-Silica-Sodalith beispielsweise weist jedes Trioxan-Molekül insgesamt achtzehn C-H \cdots O-Si-Wechselwirkungen dieser Art auf ($d(\text{O-H}): 9 \times 2.72 \text{ \AA}$ und $9 \times 2.93 \text{ \AA}$). Trotz dieser Wechselwirkungen sind aber die Trioxan-Moleküle bei Raumtemperatur über vier Lagen orientierungsfehlgeordnet^[20]. Wir glauben daher, daß auch im Falle von $[\text{CoCp}_2]\text{F-NON } \mathbf{1}$ die längeren C-H \cdots O-Si-Kontakte allein nicht ausreichen, um das $[\text{CoCp}_2]$ -Kation zu fixieren. Verantwortlich für die Abwesenheit der Rotationsfehlordnung sind unserer Meinung nach die kurzen C-H1 \cdots O-Si-Wechselwirkungen, die eindeutig als Wasserstoffbrückenbindungen einzustufen sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß kürzlich Steiner et al.^[15] in einem β -Cyclodextrin-Komplex von Pentan-1,5-diol das Nichtvorhandensein der (eigentlich erwarteten) Fehlordnung ebenfalls auf eine C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung zurückführen konnten.

Das IR-Spektrum von $\mathbf{1}$ weist eine Aufspaltung der C-H-Valenzschwingungsbanden auf, was auf die durch die C-H \cdots O-Si-Wechselwirkungen unterschiedlich starken C-H-Bindungen zurückzuführen ist (Abb. 3). Gegenüber den C-H-Banden

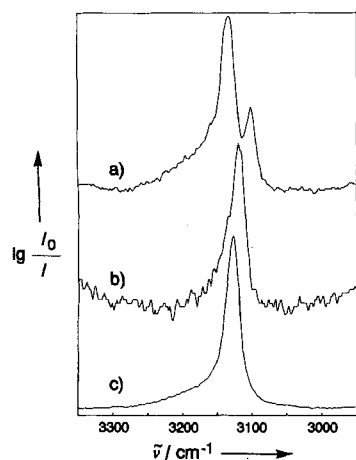


Abb. 3. IR-Spektren: Bereich der C-H-Valenzschwingungen des Cobaltocenium-Kations a) im Fluorid-Nonasil $\mathbf{1}$, b) im Dodecasil-1H und c) im Hexafluorophosphat.

des Cobaltocenium-Hexafluorophosphats ($\nu_{\text{C-H}} = 3128 \text{ cm}^{-1}$) und des Cobaltocenium-Clathrasils vom DOH-Typ ($\nu_{\text{C-H}} = 3120 \text{ cm}^{-1}$)^[21] tritt beim Nonasil $\mathbf{1}$ zusätzlich ein Signal bei $\nu_{\text{C-H}} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ auf, das wir der C-H-Valenzschwingung des H1-Atoms zuordnen. Die Aufspaltung nimmt mit steigender Temperatur, insbesondere nach Überschreiten von T_c , ab^[22]. Das IR-Spektrum des DOH-Clathrasils zeigt keine Hinweise auf eine ähnlich starke C-H \cdots O-Si-Wechselwirkung und wir gehen, auch auf der Basis anderer Untersuchungen^[21], davon aus, daß der Komplex bei Raumtemperatur rotationsfehlgeordnet ist. Beachtet man, daß das Komplexkation im DOH-Typ einen wesentlich größeren Hohlraum (430 \AA^3 gegenüber 290 \AA^3 im NON) besetzt, so kann man vermuten, daß die außergewöhnlich starke Wechselwirkung im Nonasil $\mathbf{1}$ vor allem auf sterische Gründe zurückzuführen und keine spezifische Eigenschaft des $[\text{CoCp}_2]^+$ -Kations ist: Die Struktur des Sandwich-Komplexes paßt so gut zum $[\text{C}_5\text{H}_6]^{12}$ -Käfig des NON-Gerüsts (Abb. 1 b, c, Abb. 2 a), daß dadurch die Bildung starker C-H \cdots O-Si-Wasserstoffbrückenbindungen quasi erzwingen wird. Ein weiterer Hinweis darauf ist die Tatsache, daß der Temperaturbereich, in dem $\mathbf{1}$ kristallisiert ($420\text{--}440 \text{ K}$), eine relativ niedrige obere Grenze aufweist. Oberhalb

dieser Temperatur steigt offensichtlich der Platzbedarf der Komplexkationen im Synthesegel aufgrund der dynamischen Bewegung zu stark an, und es wird eine Struktur mit einem größeren Käfig gebildet (AST-Typ, Volumen des größten Käfigs: 360 \AA^3).

Uns ist der erste direkte Nachweis starker C-H \cdots O-Si-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Gastmolekül und einem zeolithartigen Wirtgerüst gelungen. Wir nehmen an, daß die im Kristall aufgefundenen C-H \cdots O-Si-Wechselwirkungen auch bei der Kristallkeimbildung im Synthesegel innerhalb des Temperaturbereiches von $420\text{--}440 \text{ K}$ eine gewisse Rolle spielen. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß die Phasenumwandlungstemperatur T_c , bei der die Rotationsfehlordnung einsetzt^[6], deutlich oberhalb der Synthesetemperatur liegt (485 K gegenüber $420\text{--}440 \text{ K}$). Unsere Ergebnisse sind aber nicht nur für die Synthese von zeolithartigen Phasen von Bedeutung. Der Nachweis, daß starke C-H \cdots O-Si-Bindungen möglich sind, ist von genereller Bedeutung für die Wechselwirkung von organischen und metallorganischen Molekülen mit Festkörperoberflächen, wie sie zum Beispiel auch bei der heterogenen Katalyse und der Biomineralisation eine Rolle spielen.

Eingegangen am 20. April, veränderte Fassung am 23. Juni 1995 [Z 7907]

Stichworte: Clathrasile · Cobaltverbindungen · Siliciumdioxid · Wasserstoffbrücken · Zeolithe

- [1] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [2] M. E. Davis, *CHEMTECH* **1994**, *22*.
- [3] H. Gies in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford **1991**, S. 1; H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42.
- [4] a) D. G. Clerc, D. A. Cleary, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1344; *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 69; b) L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J. L. Tirado, A. R. González-Elipe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1081; c) D. O'Hare, J. S. O. Evans, P. J. Wiseman, C. K. Prout, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1156; d) G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1749; e) M. Endregard, D. G. Nicholson, M. Stöcker, B. Beagley, *J. Mater. Chem.* **1995**, *4*, 485; f) P. Schwarz, E. Siebel, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1197.
- [5] K. J. Balkus, S. Shepelev, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 383.
- [6] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 311.
- [7] G. van de Goor, B. Lindlar, J. Felsche, P. Behrens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [8] Zur Nomenklatur zeolithartiger Phasen siehe a) F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* **1986**, *6*, 373; b) W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, London, **1992**; *Zeolites* **1992**, *12*, 452.
- [9] Solche Veränderungen der Produkte bei steigender Reaktionstemperatur wurden bereits früher beobachtet [3].
- [10] H. Kessler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *52*, 17, zit. Lit.
- [11] Die bei 220 K durchgeführte Kristallstrukturuntersuchung ist in Lit. [6] beschrieben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58258 angefordert werden. Für die hier geschilderten Ergebnisse ist wichtig, daß die Positionen aller H-Atome geometrisch konstruiert und fixiert an das jeweilige Kohlenstoffatom verfeinert wurden (Riding-Modus). Dabei wurde der typische Wert für aromatische C-H-Bindungslängen, wie er sich aus Röntgenstrukturanalysen ergibt, angenommen (0.97 \AA) [12]. Für die Berechnung der interatomaren $\text{H}_{\text{Gast}} \cdots \text{O}_{\text{Wirt}}$ -Abstände wurde eine angenäherte Korrektur des wohlbekannten systematischen Fehlers der Röntgenmethoden vorgenommen und die Länge der aromatischen C-H-Bindungen auf den Standardwert von 1.08 \AA gesetzt [12]. Die Abstandsweite der hier diskutierten C-H \cdots O-Si-Kontakte sind somit nicht direkt aus dem Experiment abgeleitet. Die tatsächlichen Positionen der H-Atome können aber bei der starken Geometrie des $[\text{CoCp}_2]^+$ -Kations nicht wesentlich von den hier benutzten Lagen abweichen.
- [12] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 515.
- [13] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063.
- [14] G. R. Desjariu, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290.

- [15] T. Steiner, G. Koellner, K. Gessler, W. Saenger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 511.
 [16] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 101.
 [17] V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 988.
 [18] T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2341.
 [19] Basierend auf den Angaben von A. Bondi (*J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441) und A. I. Kitaigorodsky (*Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London, **1973**) ergibt sich aus den van-der-Waals-Radien des Wasserstoffatoms (1.20 Å) und denen des Sauerstoffatoms (1.50 Å) ein van-der-Waals-Abstand von 2.70 Å. Vergleiche hierzu auch die Diskussion in Lit. [13].
 [20] P. Behrens, G. van de Goor, M. Wiebcke, C. Braunbarth, A. M. Schneider, J. Felsche, G. Engelhardt, P. Fischer, K. Fütterer, W. Depmeier, Poster, vorgestellt auf dem 8th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, Ottawa, 31. Juli–5. August 1994.
 [21] Bei Anwendung der Fluorid-Methode entsteht [CoCp₂]F-DOH nur als Nebenprodukt bei hohen Synthesetemperaturen [6]. Reinphasiges [CoCp₂]OH-DOH läßt sich aber nach der klassischen basischen Hydrothermalsynthese erhalten. Die Rietveld-Verfeinerung von Pulver-Röntgenbeugungsdaten, die Verfeinerung eines Einkristallbeugungs-Datensatzes (beide bei 298 K aufgenommen), das Auftreten einer Phasenumwandlung bei 228 K sowie das in Abb. 3 gezeigte IR-Spektrum weisen darauf hin, daß die [CoCp₂]⁺-Kationen im [CoCp₂]OH-DOH bei Raumtemperatur rotationsfehlgeordnet sind (B. Lindlar, G. van de Goor, A. M. Schneider, P. Behrens, J. Felsche, unveröffentlichte Ergebnisse).
 [22] G. van de Goor, K. Hoffmann, F. Marlow, S. Kallus, P. Behrens, F. Schüth, *Adv. Mater.*, im Druck.

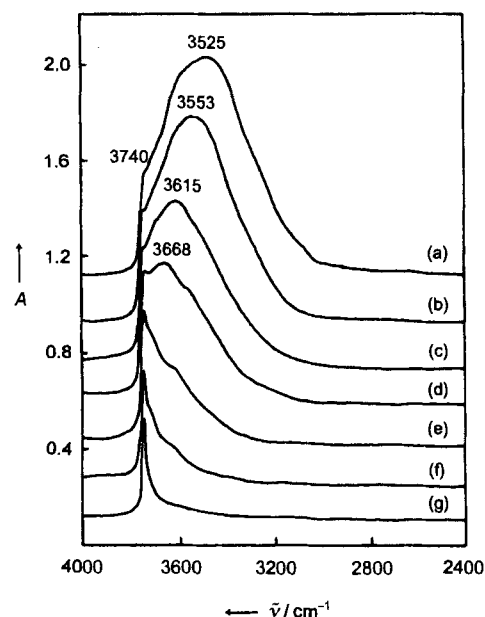


Abb. 1. IR-Spektren von templatfreiem MCM-41, evakuiert bei a) Raumtemperatur (ca. 25 °C), b) 100 °C, c) 150 °C, d) 200 °C, e) 250 °C, f) 300 °C, g) 350 °C und h) 450 °C.

Zur Unterscheidung der Silanolgruppen im mesoporösen Molekularsieb MCM-41**

Jiesheng Chen*, Qinghua Li, Ruren Xu und Fengshou Xiao

Die erfolgreiche Synthese der M41S-Materialien^[1,2] – Verbindungen einer neuen Klasse von Silicaten mit gleichförmigen Mesoporen – versprach viele neue Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, bei der Sorption, der molekularen Erkennung, in der Photochemie und der Elektronik^[3–7]. Zu den Mitgliedern der M41S-Familie zählt MCM-41, eine Verbindung, deren hexagonal angeordneten Mesoporen je nach Syntheseverfahren Durchmesser zwischen 20 und 100 Å haben. Die anorganischen Wände, so wurde postuliert^[2], bestehen wie auch bei anderen amorphen Silicaten aus strukturell nicht geordneten SiO₄-Tetraedern. Durch NMR-Studien^[2, 8] konnte festgestellt werden, daß MCM-41 sowohl vor als auch nach dem Entfernen des Templats eine große Menge Silanolgruppen enthält. Sie könnten als funktionelle Gruppen in chemischen Reaktionen genutzt oder zur Verankerung von Molekülen mit anderen funktionellen Gruppen verwendet werden. Während die Struktur und die Stabilität der Poren gut untersucht und verstanden worden sind, ist nur wenig über die Natur der Silanolgruppen in MCM-41 bekannt. Um Licht in dieses Dunkel zu bringen, untersuchten wir die IR-Absorptionen der Silanolgruppen templatfreier MCM-41-Proben in Abhängigkeit von der Evakuierungstemperatur vor und nach ihrer Silylierung mit Chlortrimethylsilan (CTMS) oder Chlortriphenylsilan (CTPS).

Abbildung 1 zeigt die IR-Spektren von templatfreien MCM-41-Proben zwischen 4000 und 2400 cm⁻¹, die bei verschiedenen Temperaturen (1 × 10⁻³ mbar) evakuiert wurden. Bei Raum-

temperatur enthält das Spektrum eine unstrukturierte breite Bande im Bereich 3700–3200 cm⁻¹ (Maximum bei ca. 3525 cm⁻¹) und eine schwach ausgeprägte Schulter bei ca. 3740 cm⁻¹. Es tritt auch eine kleine Bande (nicht gezeigt) bei ca. 1685 cm⁻¹ auf, die von adsorbiertem Wasser herrührt. Evakuiert man die Probe bei 100 °C, so verschwindet diese Bande, d.h. das adsorbierte Wasser wird abgegeben, und die Bande zwischen 3700 und 3200 cm⁻¹ wird schmaler und ihr Maximum zu einer höheren Frequenz verschoben (ca. 3553 cm⁻¹). Die Bande bei 3740 cm⁻¹, die schon früher bei im Vakuum calciniertem MCM-41 aufgefallen war^[9], wird isolierten Silanolgruppen zugeordnet. Die Absorption bei 3553 cm⁻¹ wird Silanolgruppen zugesprochen, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind^[10, 11]. Berücksichtigt man die Tatsache, daß die innere Oberfläche von MCM-41 wesentlich größer als die äußere ist, so müßten die meisten Silanolgruppen auf der inneren Oberfläche zu finden sein. Wenn die Evakuierungstemperatur erhöht wird, verschwindet der niederfrequente Teil der bei Raumtemperatur auftretenden, breiten Bande, was die Kondensation der an H-Brücken beteiligten Silanolgruppen anzeigt. Bei 450 °C tritt nur noch die Absorption bei 3740 cm⁻¹ auf, und sie hat nahezu dieselbe Intensität wie bei Raumtemperatur. Die isolierten Silanolgruppen sind demnach viel temperaturstabiler als die H-verbrückten. Letztere zu unterscheiden ist kaum möglich, da die gegenseitigen Wechselwirkungen eine breite, analytisch untaugliche IR-Bande bedingen.

Wird MCM-41 mit Chlortrimethylsilan silyliert, ändert sich das Aussehen der IR-Spektren (Abb. 2). Die Spektren zeigen eine scharfe Absorption bei 2966 cm⁻¹ und ein schwaches Signal bei 2923 cm⁻¹, das für Trimethylsilylgruppen charakteristisch ist. Die Bande bei 3740 cm⁻¹ tritt nicht auf, was auf eine gute Zugänglichkeit der isolierten Silanolgruppen für CTMS schließen läßt. Wie gezeigt werden konnte^[2], führt die Silylierung mit CTMS zu einer deutlichen Verkleinerung der Porengröße von MCM-41. Dies bedeutet, daß die Silylierung in den mesoporösen Kanälen stattgefunden hat. Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum enthält eine breite, im Spektrum der nichtsilylierten Probe nicht auftretende Bande (3600–

[*] Prof. J. Chen, Q. Li, Prof. R. Xu, Dr. F. Xiao
 Department of Chemistry, Jilin University
 Changchun 130023 (China)
 Telefax: Int. + 4 31 8 923 907

[**] Diese Arbeit wurde von der National Natural Science Foundation of China und dem Hauptlabor für anorganische Hydrothermalsynthese (Jilin University) unterstützt.