

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101552, -101553 und -101554“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 30. Dezember 1997 [Z11306]

Stichwörter: Molekulare Pinzette • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Stickstoffoxide • Wirt-Gast-Chemie

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495 und 7017.
- [2] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29; b) *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009, zit. Lit.; c) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, 100, 91 bzw. **1988**, 27, 90, zit. Lit.; d) C. A. Hunter, *ibid.* **1995**, 107, 1687 bzw. **1995**, 34, 1679; e) R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *Science* **1995**, 270, 1485; f) R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, 271, 487, zit. Lit.
- [3] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154, zit. Lit.
- [4] a) E. Culotta, D. E. Koshland, Jr., *Science* **1992**, 258, 1862; b) P. L. Feldman, O. W. Griffith, D. J. Stuehr, *Chem. Eng. News* **1993**, 71(52), 26.
- [5] Der Begriff „Venusfliegenfalle“ wurde auch für ein Calix[4]aren-Wirtmolekül für Ethylacetat (J. R. Atwood, G. W. Orr, G. G. Bott, K. D. Robinson, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1093) sowie für die auf Porphyrin basierende Falle für Pyridin (M. Mazzanti, J.-C. Marchon, M. Shang, W. R. Scheidt, S. Jia, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12400) verwendet.
- [6] Siehe auch: J. E. Gano, G. Subramanian, R. Birnbaum, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4760. Man beachte zudem, daß die Doppelbindung in VFT vollständig zwischen dem Bicycloocten-Gerüst und den vicinalen Arylgruppen (die vier *ortho*-Methylgruppen enthalten) eingeschlossen ist; dadurch ist sie gegenüber vielen Elektrophilen völlig inert.
- [7] Die Oxidation von VFT zu dem grünen Radikalkation ($\lambda_{\max} = 342, 424, 740, >1100$ nm) kann elektrochemisch bei $E_{\text{ox}}^0 = 1.27$ V gegenüber der Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) sowie chemisch entweder mit dem stabilen Radikalkation von 9,10-Dimethoxy-1,4:5,8-diethano-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen (R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4399) oder mit einem Gemisch von Chloranil und Methansulfonsäure in Dichlormethan (R. Rathore, J. K. Kochi, *Acta. Chem. Scand.* **1998**, 52, 114) durchgeführt werden.
- [8] Man beachte, daß freies NO bei $\bar{\nu}_{\text{NO}} = 1875$ cm⁻¹ absorbiert. Siehe: a) W. G. Fateley, H. A. Bent, B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 204; b) J. Laane, J. R. Ohlsen, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, 27, 465.
- [9] D. B. Keck, C. D. Hause, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 26, 163.
- [10] Die mittlere C_{ar}-NO-Bindungslänge in Nitrosoarenen beträgt ca. 1.39 Å (Cambridge Crystallographic Database, Ausgabe Herbst 1997).
- [11] Im neutralen Kohlenwasserstoff (VFT) beträgt die mittlere C-C-Bindungslänge in den Arenringen 1.40 Å. Man beachte auch, daß die olefinische C₁-C₂-Bindungslänge von 1.33 Å in neutralem VFT auf 1.37 Å in [VFT·NO]⁺ erhöht wird.
- [12] Die Verzerrung der Arylringe in [VFT·NO]⁺ wird anhand der Abnahme des Diederwinkels zwischen den Ebenen der Arylringe von ca. 71.8° auf 61.1° (oder auf 64.5° im Dichlormethan-Solvat) sowie anhand der Abnahme des Abstands zwischen den Zentren der Arylringe von ca. 4.94 Å (4.89 und 4.99 Å für die beiden fehlgeordneten Positionen in VFT) auf 4.74 Å in [VFT·NO]⁺ und 4.64 Å im Dichlormethan-Solvat beurteilt. Man beachte auch, daß die *para*-Kohlenstoffatome in den Arylringen im neutralen VFT nach außen „gebogen“ sind, während sie in den [VFT·NO]⁺-Kationen aufeinander zu „gebogen“ sind.
- [13] Die Bindungskonstante für [VFT·NO]⁺ wurde abgeschätzt, indem das elektrochemische Reduktionspotential E_{red}^0 (0.58 V gegenüber SCE, erhalten durch cyclische Voltammetrie in Dichlormethan, das 0.2 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat als Trägerelektrolyt enthielt) mit dem des unkomplexierten NO⁺ (1.49 V gegenüber SCE) verglichen wurde. Dabei wurde das für den [Hexamethylben-

- zol·NO]⁺-Komplex beschriebene Verfahren angewendet. Siehe: K. Y. Lee, D. J. Kuchynka, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4196.
- [14] Siehe auch: E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4962.
 - [15] Es besteht keine stärkere Wechselwirkung zwischen dem neutralen Kohlenwasserstoffligand VFT und NO, was sich daran zeigt, daß sich bei Sättigung einer Lösung von VFT in Dichlormethan mit gasförmigem Stickstoffmonoxid die Farbe nicht ändert.
 - [16] In Schema 1 bezeichnet +e⁻ die kathodische Reduktion von [VFT·NO]⁺ bei $E_{\text{red}}^0 = 0.6$ V gegenüber SCE, was zur Freisetzung von Stickstoffmonoxid und neutralem VFT führt, während -e⁻ die anodische Oxidation bei $E_{\text{ox}}^0 = 1.27$ V gegenüber SCE zum grünen Radikalkation mit anschließender Aufnahme von NO bezeichnet, was eine tiefblaue Lösung an [VFT·NO]⁺ ergibt ($\lambda_{\max} = 349, 581$ nm). Unseres Wissens existieren keine weiteren nichtbiologischen Systeme für die reversible Bindung von Stickstoffmonoxid.
 - [17] R. Rathore, U. Weigand, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5246.

Das Hexanitridodimanganat(IV) Li₆Ca₂[Mn₂N₆]: Herstellung, Kristallstruktur und chemische Bindung**

Oliver Hochrein, Yuri Grin und Rüdiger Kniep*

Während in den ternären Lithium-Nitridometallaten Li₇[V^{VI}N₄]^[1,2] und Li₆[Cr^{VI}N₄]^[3] die 3d-Metallzentren in den höchsten Oxidationsstufen vorliegen, weisen die Manganzentren in Li₇[Mn^{IV}N₄]^[1] lediglich die Oxidationsstufe +5 auf. Im ternären System Ca-(V,Cr,Mn)-N werden dagegen ausschließlich intermediäre Übergangsmetall(III)-Verbindungen gebildet: Ca₃[V^{III}N₃]^[4], Ca₃[Cr^{III}N₃]^[5], Ca₃[Mn^{III}N₃]^[6] und (Ca₃N)₂[Mn^{III}N₃]^[7]. Im quaternären System Li-Ca-Mn-N haben wir nun mit Li₆Ca₂[Mn₂N₆] ein Hexanitridodimanganat(IV) erhalten. Dies ist das erste Nitridometallat eines Übergangsmetalls mit einer nichtüberbrückten Metall-Metall-Bindung innerhalb eines komplexen Anions.^[8] Gleichzeitig liegt erstmals eine Mn-Mn-Bindung mit Manganzentren in der hohen Oxidationsstufe +4 vor. Die bisher bekannten Verbindungen mit nichtüberbrückten Mn-Mn-Bindungen weisen Manganzentren der Oxidationsstufen 0 und -1 auf (z. B. Mn₂(CO)₁₀^[9] und (AsPh₄)[Mn₃(CO)₁₄]^[10]).

Zur Herstellung von Li₆Ca₂[Mn₂N₆] wurde im Argonstrom ein Gemenge aus Lithium, Calcium und Mangan im Molverhältnis 6:1:1 in einem Tantaltiegel in 2 Stunden auf 900 °C erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur mit strömendem Stickstoff. Nach einer Reaktionszeit von 60 Stunden wurde in sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Ing. O. Hochrein
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Fax: (+49) 6151-166029
E-mail: cordier@hrzpub.tu-darmstadt.de
Dr. Y. Grin
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ lag danach als Hauptprodukt neben nicht näher identifizierten Phasen vor. Die Synthese dieser Verbindung gelingt unter sonst gleichen Bedingungen auch bei einem $\text{Li}:\text{Ca}:\text{Mn}$ -Verhältnis von 3:1:1, die Ausbeute ist jedoch deutlich geringer. $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ kristallisiert in Form plattiger Kristalle mit silbrig metallischem Glanz und Schichtspaltbarkeit parallel (001).

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ist in Abbildung 1 dargestellt. Stickstoff ist nach dem Motiv einer

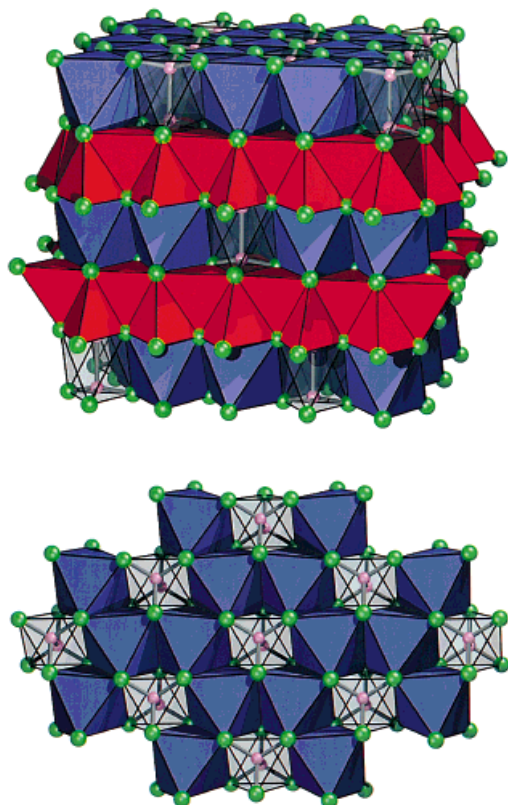


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ (oben) sowie Ausschnitt aus einer Oktaederschicht (unten). Grüne Kugeln: Stickstoff; blaue Oktaeder: (N_6Ca) ; durchsichtige Oktaeder: (N_6Mn_2) ; rote Tetraeder: (N_4Li) .

hexagonal dichtesten Packung (Stapelfolge AB) angeordnet; die Oktaederlücken jeder zweiten Doppelschicht sind geordnet mit Calciumionen und Mn_2 -Handeln im Verhältnis 2:1 besetzt. Diese $\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{6-}$ -Teilstruktur ist damit dem Hexaselenodiphosphat(IV) $\text{Mg}_2[\text{P}_2\text{Se}_6]$ (Raumgruppe $R\bar{3}$; azen-trische Strukturvariante^[12]) eng verwandt und isotyp zu $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ (Raumgruppe $R\bar{3}$; statistische Verteilung von Cu und Al^[13]). Die negativen Ladungen der Anionenschichtstruktur werden durch Li^+ -Ionen kompensiert, die jeweils alle Tetraederlücken zwischen den mit Calciumionen und Mn_2 -Handeln gefüllten Oktaederschichten besetzen.^[14] Abgesehen vom Abstand zwischen den beiden Manganzentren entsprechen die interatomaren Abstände in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ denen von bekannten Nitridomanganaten.^[15]

Eine Besonderheit in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ist das Hexanitridodimanganat(IV)-Anion mit der kurzen Mn-Mn-Bindung von nur 235.8(1) pm (Abb. 2).

Nicht überbrückte Mn-Mn-Bindungen waren bisher lediglich bei Mn^0 - und Mn^{-1} -Verbindungen bekannt, in denen sie Bindungslängen von 289.5 pm ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$)^[9] und 288.3 sowie 290.6 pm ($(\text{AsPh}_4)[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]$)^[10] aufweisen. Die Mn-Mn-Abstände in α -Mangan liegen zwischen 224 und 291 pm.^[16] Auf die enge Verwandtschaft der Kristallchemie von Hexaselenodiphosphaten(IV)^[12, 13] zu dem hier beschriebenen Hexanitridodimanganat(IV) ist bereits hingewiesen worden; die komplexen Anionen weisen dieselbe Konformation auf (gestaffelte Anordnung), sind im engeren Sinne jedoch sicher nicht isoster ($[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$: 50 e⁻; $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$: 54 e⁻).

Die elektronische Struktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ wurde mit dem TB-LMTO-Programm (LDA-Näherung) berechnet.^[17] Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse wurde die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF)^[18] bestimmt. Per Definition ist die ELF auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt. Hohe ELF-Werte kennzeichnen Bereiche hoher Lokalisierung, wie sie in Bindungen oder freien Elektronenpaaren vorliegen. Genauere Einzelheiten wurden aus der ELF über ein analytisches Verfahren erhalten, welches auch zur Untersuchung von Elektronendichten herangezogen wird.^[19] Das Gesamtfeld der ELF wird dabei durch eine topologische Analyse in die Einzugsbereiche der Rumpf- und der Bindungs-Attraktoren sowie der Attraktoren der freien Elektronenpaare aufgeteilt. Die Integration der Elektronendichte in diesen Bereichen führt zur Zahl der dazugehörigen Elektronen. Im Falle der Bindungs-Attraktoren sind auf diesem Wege auch Informationen über Bindungsordnungen zugänglich.^[20–24]

Die ELF für die Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ ist durch drei symmetrieunabhängige Maxima in der Elementarzelle gekennzeichnet (Abb. 3). Den höchsten ELF-Wert (0.866) weist der Attraktor der freien Elektronenpaare an den Nitridofunktionen der $[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ -Gruppen auf (Abb. 3a). Die Verformungen dieser Bereiche werden durch abstoßenden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Nitridofunktionen sowie durch den polarisierenden Einfluß der umgebenden Kationen bedingt. Das nächstniedrigere Maximum mit einem ELF-Wert von 0.785 und einem nur kleinen Einzugsbereich erstreckt sich von der Nitridofunktion in Richtung auf das Manganzentrum (Abb. 3b). Dieser Attraktor liegt sehr nahe am Stickstoffatom und ist damit repräsentativ für einen ausgeprägt polaren Charakter der Mn-N-Bindung. Der dritte Typ eines lokalen ELF-Maximums und wohl interessanteste liegt auf der Mn-Mn-Verbindungsline und ist unmittelbar einer kovalenten Wechselwirkung zuzuordnen (Abb. 3c). Die in Abbildung 3c erkennbare vermeintlich vierzählige Symmetrie dieses ELF-Maximums ist tatsächlich eine dreizählige

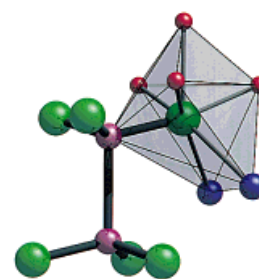


Abb. 2. Komplexes Anion $[\text{Mn}_2\text{N}_6]^{10-}$ (gestaffelte Konformation) mit Kationen-Koordinationspolyeder um eine Nitridofunktion. Grüne Kugeln: Stickstoff; violette Kugeln: Mangan; blaue Kugeln: Calcium; rote Kugeln: Lithium. Wichtige Atomabstände [pm]: Li-N 200–221, Ca-N 252–264, Mn-N 178, Mn-Mn 236.^[15]

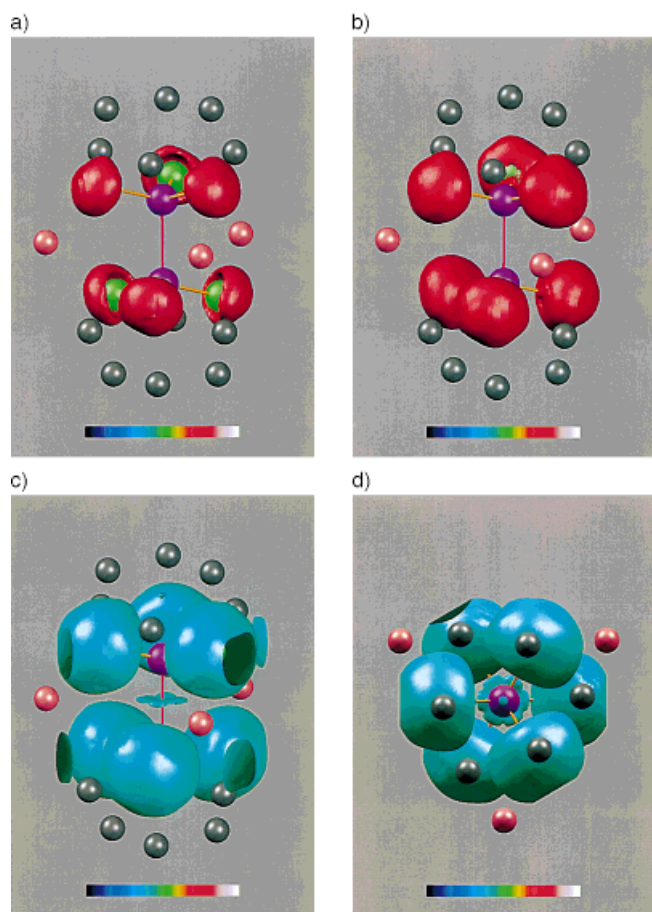


Abb. 3. Isoflächen der ELF für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$. Grüne Kugeln: Stickstoff; violette Kugeln: Mangan; rote Kugeln: Calcium; graue Kugeln: Lithium. Die Verbindungslinien Mn-Mn und Mn-N sind rot bzw. orangefarben dargestellt. Die Farben der ELF-Isoflächen entsprechen der ELF-Farbskala im unteren Bereich der Abbildungen. a) Attraktoren der freien Elektronenpaare an den Nitridofunktionen (ELF=0.866). b) Bindungs-Attraktoren (ELF=0.785) auf den Verbindungslinien Mn-N (polarer Charakter der Mn-Bindung). c) Bindungs-Attraktor Mn-Mn mit niedrigem ELF-Wert von 0.392 (d-Charakter der Elektronendichte^[25]). Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung (siehe Text). Blick auf die Verbindungslinie Mn-Mn. d) Bindungs-Attraktor Mn-Mn mit niedrigem ELF-Wert von 0.392. Blick entlang Mn-Mn-Bindung.

(Raumgruppe $R\bar{3}$), wie aus Abbildung 3d mit Blick entlang der Mn-Mn-Verbindungslinie hervorgeht. Der relativ niedrige Wert dieses Maximums von 0.392 (Abb. 3c, d) stimmt mit einem überwiegenden d-Charakter der Elektronendichte in diesem Bereich überein.^[25] Die Integration der Elektronendichte im Einzugsbereich dieses Bindungsattraktors führt zu 2.0 Elektronen, so daß die Mn-Mn-Bindung als Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung einzustufen ist.

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ konnten bisher wegen magnetisch aktiver Verunreinigungen in den Proben noch nicht genau bestimmt werden. Alle bisherigen Messungen deuten jedoch darauf hin, daß die quaternäre Verbindung einen schwachen, temperaturabhängigen Paramagnetismus aufweist, der voraussichtlich durch die nicht an Bindungen im komplexen Anion beteiligten Elektronen hervorgerufen wird.

Eingegangen am 8. Januar 1998 [Z11339]

Stichwörter: Elektronenlokalisierungsfunktion • Elektronenstruktur • Mangan • Nitride

- [1] R. Juza, E. Anschutz, H. Puff, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 161.
- [2] R. Juza, W. Gieren, J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 300, 61–71; C. Addison, M. G. Barker, J. Benthall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1035–1038.
- [3] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 111–120.
- [4] D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 100, 318; D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *ibid.* **1992**, 100, 401.
- [5] D. A. Vennos, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4059.
- [6] A. Tennstedt, C. Röhr, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1831.
- [7] D. H. Gregory, M. G. Barker, P. P. Edwards, D. J. Siddons, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5195–5198.
- [8] Übersicht: R. Kniep, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 185–191. Einige der bisher bekannten Nitridoferrate, -cobaltate, -nickelate und -cuprate enthalten innerhalb der komplexen Anionenverbände kurze T-T-Kontakte (T=3d-Element), die als bindende Wechselwirkungen diskutiert werden. In allen Fällen sind die T-T-Einheiten jedoch von mindestens einer Nitridofunktion über kovalente Bindungen verbrückt.
- [9] M. Martin, B. Rees, A. Mitschler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 6–15.
- [10] R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winkarno, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 988.
- [11] Kristallstrukturdaten für $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ bei $T=275$ K: trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a=574.43(6)$, $c=1856.0(2)$ pm, $V=530.4(1)$ Å³, $Z=3$, $\rho_{\text{ber.}}=2.97$ g cm⁻³; Diffraktometer: Siemens-P4 ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator); $2\theta_{\text{max}}=60^\circ$, 523 gemessene Reflexe, 340 unabhängige Reflexe; Lorentz- und Polarisationskorrektur; Strukturlösung mit Direkten Methoden;^[11a] Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-97;^[11b] 26 freie Parameter, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1=0.019$, $wR2=0.057$; Restelektronendichte $0.49/-0.44$ e⁻ × 10⁻⁶ pm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408324 angefordert werden. a) G. Sheldrick, SHELX-97: Programm zur Kristallstrukturlösung mit Patterson- und direkten Methoden, Göttingen, **1997**; b) SHELX-97: Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1997**.
- [12] W. Klingens, R. Ott, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 271–278.
- [13] R. Pfeiff, R. Kniep, *J. Alloys Compd.* **1992**, 186, 111–133.
- [14] Hinweise auf eine Unterbesetzung der Li-Positionen (Einfluß auf den Oxidationszustand der Manganzentren) wurden bisher nicht erhalten.
- [15] Interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$: Li-N 199.9(4)–220.9(4) (Li₁[MnN₄]^[1] 202–224), Ca-N 251.7(2)–263.5(2) ($\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ ^[6] 239–275), Mn-N 177.8(2) ($\text{Ca}_3[\text{MnN}_3]$ ^[6] 179 und 180), Mn-Mn 235.8(1).
- [16] P. Gazzara, R. M. Middleton, R. J. Weiss, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 859–862.
- [17] TB-LMTO: tight binding linear muffin-tin orbital; TB-LMTO-Programm^[17a] mit Austausch-Korrelations-Potentialen.^[17b] Zur Berechnung der Partialwellen wurde die radiale skalar-relativistische Dirac-Gleichung gelöst. Um die Überlappung der im Rahmen der Atom-sphere-Approximation (ASA, mit Korrekturen nach Lit. [17c]) vergrößerten Atomsphären zu verringern, wurden in den Zwischenbereichen Leerkugeln (E1-E5) eingefügt. Als Radien [Å] für die Atomsphären und Leerkugeln wurden verwendet: $r(\text{Li})=1.35$, $r(\text{Ca})=1.89$, $r(\text{Mn})=1.11$, $r(\text{N})=0.92$, $r(\text{E1})=0.96$, $r(\text{E2,E3})=0.74$. a) G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, The Program TB-LMTO-ASA. Version 4.6, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1995**; b) U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629; c) O. K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 5253.
- [18] Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird die ELF aus der lokalen kinetischen Energiedichte nach Pauli ($t\rho(r)$) bestimmt; dabei ist $t\rho(r)$

- der auf das Pauli-Prinzip zurückzuführende Anteil der lokalen kinetischen Energiedichte $t(r)$.^[18a-c] Die ELF wird an jedem Punkt r auf den Wert $t_{ph}(\rho(r))$ für das homogene Elektronengas mit der Dichte $\rho(r)$ bezogen: $ELF = [1 + (t(r)/t_{ph}(\rho(r)))^2]^{-1}$. a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397; b) A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412; c) A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnering, *ibid.* **1992**, *104*, 186–188 bzw. **1992**, *31*, 187–188.
- [19] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [20] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.
- [21] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088.
- [22] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808–1832.
- [23] U. Häusermann, S. Wengert, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2150–2154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2069–2073.
- [24] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 875.
- [25] Abschwächende Wirkung von d-Elektronenzuständen auf den Absolutwert der ELF: M. Kohout, A. Savin, *J. Comput. Chem.* **1998**, im Druck.

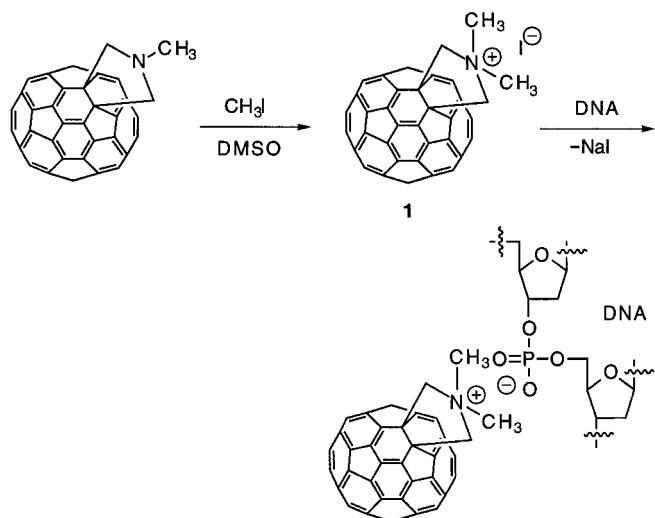
Aufbau von DNA/Fulleren-Hybrid-materialien**

Alan M. Cassell, Walter A. Scrivens und James M. Tour*

Auf biochemischem Wege lassen sich präzise dimensionierte Molekülstrukturen von 1 nm bis 10 cm Länge erhalten. Dagegen ist die Synthese exakt definierter künstlicher Molekülarchitekturen, die größer als 25 nm sind, wegen der eingeschränkten Löslichkeit, des unzureichenden Materialumsatzes und der Schwierigkeiten bei der Charakterisierung oft nicht erreichbar.^[1] Angesichts steigender Anforderungen von seiten der Nanotechnologie könnten Synthesen auf Selbstorganisationsstrategien zurückgreifen, bei denen natürliche Gerüste als Schablonen für den Aufbau synthetischer Nanostrukturen genutzt werden.^[2] DNA ist als ein Gerüst auf molekularer Ebene besonders geeignet wegen ihrer regulären Struktur, ihrer Fähigkeit, sich reversibel durch H-Brücken zu organisieren, und da es recht leicht ist, Materialien mit Partikelgrößen deutlich oberhalb von 25 nm zu erhalten. Die meisten Arbeiten über DNA-Selbstorganisation haben sich bisher auf Duplex-Wechselwirkungen zwischen komplementären DNA-Strängen, auf die kovalente Anknüpfung synthetischer Einheiten an spezifische Nucleotide oder auf Intercalationsstrategien konzentriert. Es gibt nur wenige Studien zum Aufbau von Materialien durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Phosphatgruppen des DNA-Rückgrates.^[3] Unser Ziel war es, über diese negativ geladenen Gruppen kationische Moleküle entlang der Au-

Benseite einer DNA-Schablone möglichst in einem Schritt zu organisieren. Die Analyse großer, nanostrukturierter Materialien ist oft mühselig. Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden Kohlenstoff-Nanoröhren, bei denen durch Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) kontrastreiche Abbildungen erhalten werden können, und zwar ohne Schwermetall-Beschichtung oder Anfärbung (wodurch die Auflösung deutlich verringert würde).^[4] Aus diesem Grund wurden Fulleren-Derivate^[5] als DNA-komplexierenden Agentien gewählt. Wir berichten hier über einen neuen und einfachen Zugang zu aus DNA/Fulleren-Hybriden aufgebauten Nanostrukturen, die unmittelbar durch TEM untersucht werden können.

Für die Komplexierung mit DNA wurde C₆₀-N,N-Dimethylpyrrolidinium-iodid **1** synthetisiert (Schema 1).^[6] Molecu-



Schema 1. Die Komplexierung der DNA gelingt durch Kationenaustausch von **1** mit der DNA.

lar-Modeling-Rechnungen ergaben, daß die Komplexierung von **1'** (das iodfreie Fullerene) an aufeinanderfolgende Phosphatreste eines DNA-Rückgrates sterisch erlaubt ist (Abb. 1) und daß die Dicke des Doppelstrang-DNA/**1'**-Komplexes bei 5–6 nm liegt. DNA/**1'**-Komplexe wurden durch Mischen der DNA-Lösung mit einer Lösung von **1** in Dimethylsulfoxid erhalten. Die DNA/Fulleren-Nanoarchitekturen konnten tatsächlich in einfacher Weise durch TEM und ohne Schwermetall erhalten werden. Abbildung 2 zeigt eine Aufnahme mit hervorragendem Kontrast zwischen der komplexierten DNA und dem vom Kohlenstofffilm hervorgerufenen Hintergrund.

Anfänglich gelang es uns wegen des beträchtlichen Umfangs an Aggregation (und möglicher Superspiralisierung) nicht, Längen und Durchmesser der einzelnen Plasmide zu messen. Wir vermuteten, daß die erhöhte Aggregation teilweise von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Teilen der Fullerenen herrührte, die zur Wirkung kamen, sobald die Komplexe auf Wasser gegeben wurden. Wir untersuchten daraufhin eine Reihe von Tensiden hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die anziehenden Wechselwirkungen der Fullerenen in den DNA/**1'**-Komplexen abzuschwächen. Dabei wurden Tenside gewählt, die keinen Kation-Austausch

[*] Prof. J. M. Tour, Dr. A. M. Cassell, Dr. W. A. Scrivens
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC 29208 (USA)
Fax: (+1) 803-777-9521
E-mail: tour@psc.sc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Defense Advanced Research Projects Agency und dem Office of Naval Research gefördert.