

entsprechenden α, α' -konfigurierten Derivat **17**^[17] kaum zu unterscheiden. Die β, β' -Anordnung bei gleichzeitiger Sesselkonformation beider Pyranringe ist in der Kristallstruktur deutlich zu erkennen. Die $C_{\text{spiro}}\text{-O}$ -Abstände sind mit 1.389 und 1.412 Å nicht ganz gleich und deuten auf eine Verzerrung im Kristall. In diesem Molekül nehmen C6', O5', C_{spiro} , O5 und C6 die all-*trans*-Konformation ein, womit es als reines Oxa-Analogon der zugehörigen carbocyclischen Verbindung anzusehen ist. Diese Anordnung (C_{2v} -Symmetrie) ist für ein Acetal die bei weitem ungünstigste: Schon für Formaldehydhydrat beträgt die Destabilisierung gegenüber einer Acetalgruppierung mit C_2 -Symmetrie bis zu 9 kcal mol⁻¹.^[21]

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 10. Juni 1998 [Z11309]

Schlagwörter: Kohlenhydrate • Spiroverbindungen • Strukturaufklärung • Synthesemethoden

- [1] H. Redlich, J. B. Lenfers, S. Thormählen, *Synthesis* **1992**, 1112–1118.
- [2] Übersicht: F. Perron, K. F. Albizzati, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1617–1661.
- [3] D. A. Evans, C. E. Sacks, R. A. Whitney, N. G. Mandel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 8, 727–730.
- [4] a) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17–36; b) D. Seebach, B. T. Gröbel, *Synthesis* **1977**, 357–402; c) D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 231–237.
- [5] In der Anfangsphase dieser Untersuchungen wurden auch partiell als Methylether geschützte Verbindungen eingesetzt.
- [6] a) H. Redlich, O. Kölln, *Synthesis* **1995**, 1376–1382; b) H. Redlich, O. Kölln, H. Frank, *Synthesis* **1995**, 1383–1388; c) H. Redlich, O. Kölln, *Synthesis* **1996**, 826–832; d) H. Redlich, O. Kölln, *Synthesis* **1996**, 963–969.
- [7] M. Fetizon, M. Jurion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 382–383.
- [8] H. Redlich, S. Thormählen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3685–3688.
- [9] Die Dithioacetal-spaltung an den vollständig ungeschützten Undeculosen führte zu Produktgemischen.
- [10] Einzelheiten zu Synthese und Analyse aller hier beschriebenen offenkettigen Kohlenhydrate werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [11] Neben den Hexabenzylverbindungen wurden bei einigen Reaktionen auch Pentabenzyllderivate erhalten, in denen eine Hydroxygruppe in Nachbarstellung zum Dithianring nicht geschützt ist. Da diese freie Hydroxyfunktion keinen Einfluss auf die nachfolgende Dithioacetal-spaltung hat, können auch diese Verbindungen weiter umgesetzt werden.
- [12] A. Haines, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1976**, 33, 11–51.
- [13] E. J. Corey, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3553–3560.
- [14] P. L. Durette, D. Horton, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1971**, 26, 49–73.
- [15] K. Mori, T. Uematsu, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2751–2758.
- [16] a) F. E. Ziegler, W. T. Cain, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3347–3353; b) M. Kobayashi, S. Aoki, I. Kitagawa, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1243–1246.
- [17] ¹H-NMR-Daten: **15** (α -D-glucol/ α' -D-glucol), für beide Ringe: $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 10.2$ Hz; **16** (α -D-glucol/ α' -D-mannol), glucol-Ring: $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.8$, $J_{4,5} = 10.0$ Hz, manno-Ring: $J_{2,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 9.6$ Hz; **17** (α -D-mannol/ α' -D-mannol), beide Ringe: $J_{2,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{4,5} = 10.2$ Hz.
- [18] a) J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1102–1104; b) P. Deslongchamps, D. D. Rowan, N. Pothier, T. Sauv , J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 1105–1121; c) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, New York, **1983**; d) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereochemical Effects at Oxygen*, Springer, New York, **1983**; e) *The Anomeric Effect and Associated Stereochemical Effects* (Hrsg.: G. R. Thatcher), American Chemical Society, Washington DC, **1993** (ACS Symp. Ser. **1993**, 539).
- [19] R. E. J. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1499–1506.
- [20] a) Kristallstrukturdaten von **15** (Einkristalle aus Methanol bei -10°C): $C_{25}H_{36}O_{16}$, $M_r = 592.54$, Kristallgröße $0.3 \times 0.25 \times 0.2$ mm³,

$a = 10.590(1)$, $b = 15.029(1)$, $c = 19.076(2)$ Å, $V = 3036.1(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.296$ g cm⁻³, $\mu = 9.4$ cm⁻¹, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), 6761 gemessene Reflexe, $(-h, +k, \pm l)$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.63$ Å⁻¹, 6189 unabhängige und 5773 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 379 verfeinerte Parameter, $R = 0.039$, $wR^2 = 0.108$, max./min. Restelektronendichte $0.18/-0.19$ e Å⁻³.^[20d] b) Kristallstrukturdaten von **7** (Einkristalle aus Methanol bei -10°C): $C_{26}H_{40}O_{17}$, $M_r = 624.58$, Kristallgröße $0.35 \times 0.2 \times 0.15$ mm³, $a = 8.1404(5)$, $b = 8.8120(6)$, $c = 11.7246(8)$ Å, $\alpha = 101.239(5)$, $\beta = 107.157(6)$, $\gamma = 95.688(5)^\circ$, $V = 777.1(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.334$ g cm⁻³, $\mu = 9.7$ cm⁻¹, $Z = 1$, triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 1), 3562 gemessene Reflexe, $(\pm h, \pm k, \pm l)$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 3520 unabhängige und 3392 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 399 verfeinerte Parameter, $R = 0.040$, $wR^2 = 0.109$, max./min. Restelektronendichte $0.37/-0.43$ e Å⁻³.^[20d] c) Kristallstrukturdaten von **9** (Einkristalle aus Methanol bei -10°C): $C_{27}H_{36}O_{18}$, $M_r = 648.56$, Kristallgröße $0.5 \times 0.25 \times 0.1$ mm³, $a = 8.929(2)$, $b = 9.246(3)$, $c = 38.281(2)$ Å, $V = 3160.4(13)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.363$ g cm⁻³, $\mu = 10.0$ cm⁻¹, $Z = 4$, triklin, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), 3671 gemessene Reflexe, $(-h, -k, -l)$, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.62$ Å⁻¹, 3671 unabhängige und 2650 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 414 verfeinerte Parameter, $R = 0.075$, $wR^2 = 0.194$, max./min. Restelektronendichte $0.51/-0.36$ e Å⁻³.^[20d] d) Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 223$ K, ω - 2θ -Scan, Lösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome in berechneten Positionen, Programme SHELXS-86, SHELXS-93, SCHAKAL-92. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100729“ 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).

- [21] P. von R. Schleyer, U. Salzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10231–10236.

Silicium-Bor-Nitride: hypothetische Polymorphe von Si₃B₃N₇**

Peter Kroll und Roald Hoffmann*

Materialien auf Silicium-Bor-Kohlenstoff-Nitrid-Basis (Si-B-(C)-N) bestechen durch ihre Eigenschaften als potentielle Ultra-Hochtemperaturmaterialien. Sie sind bei 1700 °C und höheren Temperaturen thermisch stabil^[1, 2] und bemerkenswert oxidationsbeständig.^[3, 4] Synthesen dieser Materialien durch Umwandlung von Polymeren in Keramiken wurden vor kurzem von Riedel et al. sowie von Baldus und Jansen in zwei Übersichtsartikeln beschrieben.^[5, 6] Die Veröffentlichung von Baldus und Jansen konzentrierte sich besonders auf die Synthesen der beiden stöchiometrischen Verbindungen

[*] R. Hoffmann, P. Kroll
Cornell University
Chemistry Department, Baker Laboratory
Ithaca, NY 14853–1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-5707
E-mail: rh34@cornell.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 94-08455), vom Center for Materials Science der Cornell University und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschungstipendium Kr 1805/1-1) gefördert. Für die Gewährung von Rechenzeit danken wir dem Cornell Theory Center. Wir danken der Theorie-Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut, Berlin (Prof. M. Scheffler), dafür, daß sie uns ihr Programm frei zur Verfügung gestellt haben.

$\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und SiBCN_3 . Da diese ternären und quarternären Si-B-(C)-N-Verbindungen aus Vorstufen synthetisiert werden, die aus nur einer Komponente bestehen, sind sie bis ca. 10 Å homogen – dies ist die Größenordnung der derzeit erreichbaren Auflösung der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie. Die Produkte sind amorph, was Untersuchungen der Strukturen dieser Verbindungen erschwert.

Dennoch ist einiges über die lokale Umgebung der Atome bekannt. In $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ sind die Boratome wie in hexagonalem BN etwa trigonal-planar von Stickstoffatomen umgeben. Die lokale Umgebung der Siliciumatome ähnelt der in Si_3N_4 (α - oder β -Phase). In dieser Verbindung ist Silicium tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben. Die Stickstoffatome sind annähernd trigonal-planar koordiniert und bilden sowohl N-B- als auch N-Si-Bindungen. Si-Si-, B-B-, N-N- sowie Si-B-Bindungen erscheinen angesichts der Struktur der Vorstufe^[7] und des Synthesewegs eher unwahrscheinlich.

Da die Eigenschaften von Verbindungen von deren geometrischen sowie elektronischen Strukturen abhängen, begannen wir nach translationsperiodischen, dreidimensionalen, kovalenten, anorganischen Netzen zu suchen, deren Bindungstopologien der experimentell bestimmten entsprechen und die so als Modelle für amorphes $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und SiBCN_3 dienen können. Hier beschränken wir uns auf die Untersuchung von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modellen. Eine derartige Struktur wurde bereits von Schön und Jansen vorgeschlagen.^[8] Wir zeigen, daß hypothetische $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen im Prinzip von jedem alternierenden Netz der Stöchiometrie A_3B_4 abgeleitet werden können, das eine 3/4-Verknüpfung aufweist.^[9]

Um unsere Vorgehensweise zu verstehen, stelle man sich den Ausschnitt **1** aus der Struktur von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ vor (Abb. 1).

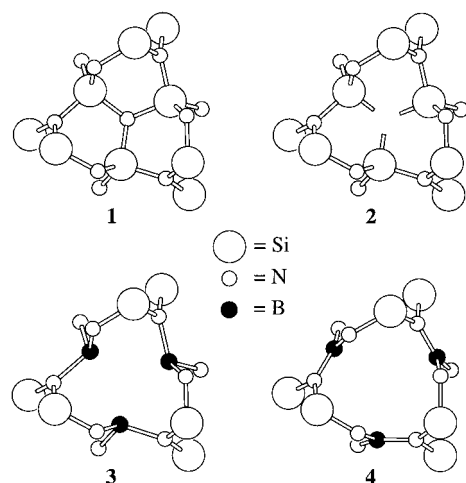


Abb. 1. Illustration des beschriebenen Konstruktionsprinzips. Das gezeigte Clustermodell **4** ist eine von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ **1** abgeleitete Struktur, bei dem zunächst ein Stickstoffatom entfernt (**2**) und dann drei Siliciumatome durch Boratome ersetzt wurden (**3**). **4** entsteht aus **3** durch Relaxation.

Die Verbindung besteht aus tetraedrisch koordinierten Silicium- und annähernd trigonal-planar koordinierten Stickstoffatomen. Nun entferne man gedanklich ein Stickstoffatom. Übrig bleiben drei Siliciumatome, jedes mit einer unbesetzten Bindungsstelle (**2**). Ersetzt man diese Siliciumatome durch Boratome, bindet jedes Boratom an drei Stick-

stoffatome (**3**). Zwar sind diese Boratome zunächst pyramidal koordiniert, doch ändert sich dies bei einer späteren Relaxation der Struktur (**4**).

Betrachten wir nun, wie sich bei diesem Konstruktionsprinzip die Stöchiometrie ändert. Jedesmal, wenn ein Stickstoffatom entfernt wird, werden drei Siliciumatome durch Boratome ersetzt.^[10] Beginnt man mit der Zusammensetzung $\text{Si}_{3Z}\text{N}_{4Z}$, wobei Z die Zahl der Formeleinheiten in der sich wiederholenden Elementarzelle ist, so gelangt man nach der n -ten Wiederholung des beschriebenen Vorganges zur Stöchiometrie $\text{Si}_{3Z-3n}\text{B}_{3n}\text{N}_{4Z-n}$. Will man also ein Si-B-N-Netz mit einem Si/B-Verhältnis von $k_{\text{Si}}/k_{\text{B}}$ erhalten, so sollte man das ursprüngliche 3/4-verknüpfte Netz so wählen, daß es $Z = n((k_{\text{Si}}/k_{\text{B}}) + 1)$ Einheiten von Si_3N_4 enthält. Man muß dabei n so wählen, daß Z eine ganze Zahl ist. Durch diese Vorgehensweise werden offensichtlich alle möglichen Si/B-Verhältnisse zugänglich, und der Stickstoffanteil in einer Si-B-N-Phase hängt explizit von diesem Verhältnis ab.

Unsere Suche nach möglichen Ursprungsnetzen für $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen begann mit den beiden Strukturen des Siliciumnitrids. Da wir uns auf Strukturen mit 13 und 26 Atomen in der Elementarzelle beschränkten ($Z \leq 2$), konnten wir 3 Netze von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (eines mit $Z = 1$) und 14 von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (alle mit $Z = 2$) ableiten. Erweitert man die Basis der Ursprungsnetze zu weiteren Netzen mit 3/4-Verknüpfungen, vergrößert sich die Zahl unterschiedlicher $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen mit $Z \leq 2$ auf mehr als 100.^[11, 12] Wir untersuchten alle Netze nach ihrer Koordinationssequenz und ihrem erweiterten Schläfli-Symbol.^[13] Hierbei stellten wir fest, daß jedes Ursprungsnetz zu eigenen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Netzen führt, die sich eindeutig von den Tochternetzen anderer Ursprungsnetze unterscheiden. In unsere Rechnungen schlossen wir auch die bereits früher vorgeschlagene Struktur für $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ein.^[8]

Eine detaillierte Beschreibung all dieser Netze ist hier nicht möglich, wir möchten jedoch die enorme Vielfalt der abgeleiteten Bor-Stickstoff-Substrukturen erwähnen. Häufig auftretende nulldimensionale Muster sind die molekulare Einheit BN_3 oder $\text{N}(\text{BN}_2)_3$ sowie sechs- und zwölfgliedrige BN-Ringe. Das vorherrschende eindimensionale Motiv ist eine BN-Kette, die mehr oder weniger stark verzerrt ist und somit von der idealen Polyacetylen-ähnlichen Konfiguration abweicht. Auch treten Strukturen mit zweidimensionalen BN-Unternetzen auf. Überdies ermöglicht die im Vergleich zu einem Netz mit 4-Verknüpfung verringerte durchschnittliche Bindigkeit ($42/13 = 3.23$) sogar die Konstruktion zweidimensionaler $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen.

Da unser Konstruktionsprinzip mehr als 100 mögliche Strukturen lieferte, standen wir vor dem Problem, die Strukturen mit der geringsten Energie zu identifizieren. Zuerst konzentrierten wir uns auf die von α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ abgeleiteten Strukturen. Um unsere Untersuchungen auf eine breitere Basis zu stellen, betrachteten wir auch die von Willemit-II,^[14] Sphalerit, $\gamma\text{-Si}$, dem Bor-Unternetz in CrB_4 und MAPO-39 abgeleiteten Netze.^[15] Die Grundzustandseigenschaften dieser Strukturen wurden unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie mit vollständigen Geometrieoptimierungen berechnet.^[16] Tabelle 1 enthält Ergebnisse von Rechnungen an ausgewählten $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen. Viele weitere Strukturen sind unseren Rechnungen zufolge mehr als

Tabelle 1. Raumgruppe, Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z), Volumen (pro Formeleinheit $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$; V_0), Dichte (ρ), relative Energie (ΔE_0) und Bulkmodul (B_0) für ausgewählte hypothetische Phasen von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. Die α - und β -Strukturen wurden von α - bzw. β - Si_3N_4 abgeleitet. Die Ziffern nach der Abkürzung der Struktur stammen von einer willkürlichen Numerierung der Strukturen dieser Klasse. sj entspricht der $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Struktur aus Lit. [8]. γ -hp ist eine Hochdruckphase von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ mit einer anderen Bindungstopologie (siehe Text). Die Gesamtenergie wird pro Formeleinheit $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und relativ zu der von β - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ (-2468.0 eV) angegeben.

Phase	β -1	β -2	α -1	α -3	α -4	sj	γ -hp
Raumgruppe	$P\bar{6}$ (176)	$P\bar{3}$ (147)	$P31c$ (159)	$P3$ (143)	$P3$ (143)	$P1$ (1)	$R3$ (146)
Z	1	2	2	2	2	1	1
V_0 [\AA^3]	126.5	127.8	123.9	126.5	124.4	128.7	101.3
ρ [g cm^{-3}]	2.82	2.79	2.88	2.82	2.87	2.77	3.52
ΔE_0 [eV]	1.0	[0]	0.2	1.1	0.4	1.2	2.3
B_0 [MBar]	1.9	2.0	2.4	2.1	2.3		2.7

1.9 eV pro Formeleinheit weniger stabil als die energieärmste Struktur. Die beiden $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen mit der geringsten Gesamtenergie, α -1- und β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$, wurden von α - und β - Si_3N_4 abgeleitet.

Man beachte, daß alle berechneten $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen (mit Ausnahme der Hochdruckphase γ -hp) eine geringere Dichte (nur 85–90% der Dichte der Ursprungsstruktur) aufweisen als Si_3N_4 . So beträgt die Dichte von α - und β - Si_3N_4 ungefähr 3.3 g cm^{-3} , während die davon abgeleiteten $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen nur Dichten von 2.8 – 2.9 g cm^{-3} aufweisen (Tabelle 1). Dies liegt an der Substitution von Si durch B, was nur teilweise durch eine Abnahme des Volumens der Elementarzelle ausgeglichen wird. Die $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Phase mit der geringsten Dichte (ca. 2.5 g cm^{-3}), die aber einen hohen Energiegehalt aufweist, wurde von der MAPO-39-Zeolithstruktur abgeleitet.^[17]

Betrachtet man die Strukturdetails (hier nicht dargestellt), stellt man fest: a) Die Boratome sind nach Relaxation nahezu planar umgeben. Die Summen der Winkel an den Boratomen weichen weniger als 3.5° von der idealen planaren Koordination (360°) ab. Die Bindungswinkel an den Boratomen betragen nahezu 120° mit einer maximalen Abweichung von 6° . b) Auch die Stickstoffatome tendieren zu einer planaren Konfiguration, dieser Trend ist aber nicht so stark ausgeprägt wie bei den Boratomen. Bei Strukturen, die von α - oder β - Si_3N_4 abgeleitet wurden, beträgt die minimale Winkelsumme an den Stickstoffatomen 340° (in α -3), was auf eine tendenziell pyramidale Umgebung hinweist. In Strukturen, die aus anderen $3/4$ -verknüpften Netzen entwickelt wurden, ist die Abweichung von der Planarität bei den Stickstoffatomen noch größer, wobei die Bindungswinkel zwischen 100° und 140° variieren.

Die Struktur von β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$, die ganz offensichtlich der von β - Si_3N_4 ähnelt, ist in Abbildung 2 als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Die Boratome relaxieren in Richtung der Zentren der großen Kanäle und liegen dann planar koordiniert vor. Die genannten Kanäle sind aus übereinanderliegenden $[(\text{Si}_6\text{N}_6)-(\text{B}_6\text{N}_6)]$ -Sequenzen aufgebaut (Abb. 2). Sie werden durch zusätzliche Stickstoffatome über die Siliciumatome miteinander verbunden. In der Molekülchemie ist der große, zwölfgliedrige B_6N_6 -Ring nur als Teil eines größeren Makrocyclis bekannt.^[18] Im zwölfgliedrigen B_6N_6 -Ring von β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ betragen die B-N-Abstände unseren Rechnungen zufolge 1.43 sowie 1.47 \AA ,^[19] und die N-B-N- und B-N-B-Bindungs-winkel weisen Werte von 117.1° bzw. 114.6° , die N-B-N-B- und B-N-B-N-Diederwinkel Werte von 14.5° bzw. 112.2° auf.

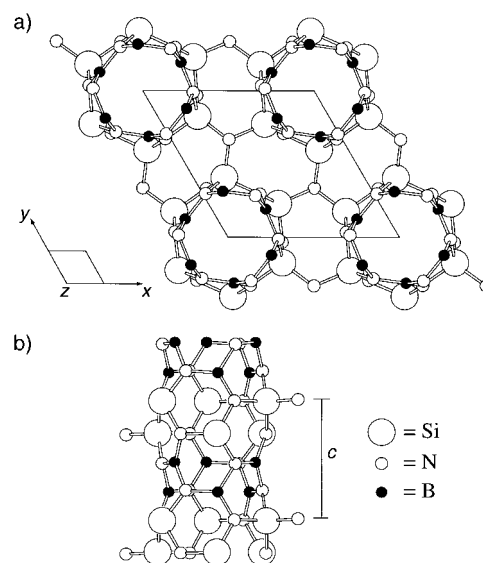


Abb. 2. Modell der Struktur von β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. a) Projektion auf die x - y -Ebene, was die Ähnlichkeit mit β - Si_3N_4 deutlich werden läßt. b) Ansicht rechtwinklig zur z -Achse. Säulenförmige $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_6$ -Röhren werden durch zusätzliche Stickstoffatome verbunden.

In Abbildung 3 ist die Struktur von α -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ gezeigt. Interessant ist hier das Muster eindimensionaler Ketten aus B- und N-Atomen, ein anorganisches Analogon von Polyacetylen. Die B-N-Abstände in diesen Ketten betragen 1.486 und 1.492 \AA . Im Vergleich zur idealisierten Geometrie sind die Ketten leicht deformiert und verdreht: Die N-B-N- und B-N-B-Winkel betragen 126.1° bzw. 123.2° und die Diederwinkel N-B-N-B und B-N-B-N 160.7° bzw. 159.5° .^[20]

Wie hart mögen diese Materialien sein? Wir berechneten die Bulkmodule verschiedener Strukturen.^[21] Dabei zeigte sich, daß α -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ den höchsten Bulkmodul aufweist (Tabelle 1). Es ist zudem die einzige Phase, in der der Bulkmodul (2.4 Mbar) dem von Siliciumnitrid ähnelt (α - Si_3N_4 : 2.4 , β - Si_3N_4 : 2.55 Mbar). Unsere Rechnungen ergaben weiterhin, daß eine Hochdruckphase (γ -hp) existiert, die bei Drücken um 20 GPa energetisch günstiger sein sollte. Diese γ -hp-Phase ist etwa 20% dichter als β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. Ähnlich wie in der kubischen Phase von Bornitrid liegen in γ -hp vierfach gebundene Bor- und Stickstoffatome vor. Da die Zahl der tetraedrisch koordinierten Atome in dieser Struktur größer ist als in allen anderen berechneten $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen, erwarteten wir, daß diese Struktur starrer sein würde. Und tat-

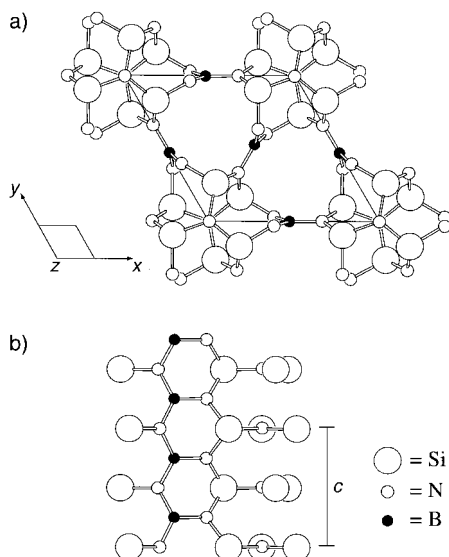


Abb. 3. Die Struktur von β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ als Modell. a) Projektion auf die x - y -Ebene. b) Die Ansicht rechtwinklig zur z -Achse zeigt eindimensionale, aus B- und N-Atomen gebildete Ketten.

sächlich liegt der berechnete Bulkmodul mit 2.7 Mbar um 10 % über dem für α -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ berechneten.

Alle von uns berechneten Strukturen sind Halbleiter mit deutlichen Bandlücken (typische Bandlücke: 4–6 eV (local density approximation, LDA)), wie angesichts der Netztopologie und der Elektronegativitätsdifferenz der Elemente zu erwarten war. Eine Analyse der Kristall-Orbital-Überlappungspopulation (crystal orbital overlap population, COOP)^[22] der Si-N- und B-N-Bindungen in α -1- und β -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ergab, daß diese Bindungen wie erwartet denen in den entsprechenden binären Verbindungen Si_3N_4 und h-BN ähnelten.

Unser letztes Ergebnis betrifft die Energiebilanz der Zersetzung von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. Wir berechneten die Gesamtenergien von β - Si_3N_4 und h-BN, um die Energiebilanz der Reaktion $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{BN}$ zu bestimmen. Das Resultat, $\Delta E \approx -1.7$ eV (ungefähr 0.1 eV pro Atom), deutet darauf hin, daß $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch nicht stabil ist. Bei erhöhten Temperaturen mag der Beitrag der Entropie zur Freien Energie diese Differenz erniedrigen oder gar das Vorzeichen von ΔE ändern. Die energetisch günstigsten Strukturen β -2- und α -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ sind zumindest mechanisch stabil.^[23] Sollten sie synthetisiert werden, wird ihre Zersetzung kinetisch stark gehemmt sein.

Wir haben ein Konstruktionsprinzip für Strukturen der allgemeinen Formel $\text{Si}_{3Z-3n}\text{B}_{3n}\text{N}_{4Z-n}$ vorgestellt und die Struktureigenschaften und Energetik vieler möglicher Strukturen von kristallinem $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ untersucht. Vollständige Geometrieoptimierungen der Strukturen ergaben, daß planar koordinierte Boratome und nahezu planar koordinierte Stickstoffatome charakteristisch für Strukturen mit niedriger Energie sind. Die beiden energetisch günstigsten Strukturen weisen eine um etwa 15 % niedrigere Dichte als Si_3N_4 auf, haben jedoch ähnliche mechanische Eigenschaften. Obwohl keine der hier vorgestellten, hypothetischen, geordneten Phasen bisher synthetisiert wurde, sind wir überzeugt, daß sich das kovalente Netz von amorphem $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und eine oder

mehrere der stabilen hypothetischen Phasen, die hier beschrieben wurden, ähneln.

Eingegangen am 19. Februar 1998 [Z11494]

Stichwörter: Anorganische Netze • Dichtefunktionalrechnungen • Festkörperstrukturen • Keramiken • Materialwissenschaften

- [1] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 821–826.
- [2] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dreßler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* **1996**, 382, 796–798.
- [3] H.-P. Baldus, G. Passing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 346, 617–622.
- [4] M. A. Rooke, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 285–296.
- [5] R. Riedel, J. Bill, A. Kienzle, *Organomet. Chem.* **1996**, 10, 241–256.
- [6] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328–343.
- [7] M. Mühlhäuser, M. Gastreich, C. M. Marian, H. Jüngermann, M. Jansen, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16551–16554.
- [8] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1286–1304; diese Struktur enthält Ketten von Borazinringen (B_3N_3).
- [9] In einem Netz mit alternierenden 3/4-Verknüpfungen ist jedes vierfach gebundene Atom mit vier dreifach gebundenen verknüpft sowie jedes dreifach gebundene mit drei vierfach gebundenen. Ringe mit ungerader Atomzahl sind somit ausgeschlossen. Da Silicium tetraedisch koordiniert sein wird, schließen wir Ursprungsnetze mit quadratisch-planaren vierfach verknüpften Einheiten wie für Pt_3O_4 vorgeschlagen aus.
- [10] Das zu entfernende Stickstoffatom darf nicht bereits an Bor gebunden sein.
- [11] Ein strengerer Zugang zur Suche nach $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Polymorphen wird durch die Graphentheorie möglich (siehe z. B.: M. Bader, W. E. Klee, G. Thimm, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 553–558). Diese Vorgehensweise wäre hier jedoch beschwerlich, da die Stöchiometrie $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ zumindest 13 Verknüpfungsstellen pro Elementarzelle erfordert. Dies würde zu einer großen Zahl zu betrachtender Graphen führen (zu einer „kombinatorischen Explosion“; M. M. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 768–791).
- [12] Unsere Methode ist möglicherweise unvollständig! Wir übersehen unter Umständen einige echte $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Strukturen, die nicht mit dem hier beschriebenen Konstruktionsprinzip abgeleitet werden können.
- [13] M. O’Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures, I. Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, **1996**.
- [14] F. Marumo, Y. Syono, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 1868–1870.
- [15] Diese Strukturen sind in Lit. [13] aufgeführt. Ein nützliches Kompendium offener Rahmenstrukturen etwa der von MAPO-39 ist der *Atlas of Zeolite Structure Types*: W. M. Meier, D. H. Olson, *Zeolites* **1992**, 12, 449–654.
- [16] Unsere Berechnungen der Gesamtenergie und der Struktur wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt (siehe z. B.: R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, **1990**). Wir verwendeten die Näherung der lokalen Dichte (local density approximation, LDA) mit weichen, separablen, normerhaltenden, nichtlokalen Pseudopotentialen (N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993–2006; M. Fuchs, M. Scheffler, Manuskript in Vorbereitung). Die elektronischen Wellenfunktionen wurden nach ebenen Wellen mit einer Cut-off-Energie von $E_{\text{cut}}^{\text{PW}}$ von 70 Ry entwickelt. Die Integration über der Brillouin-Zone wurde mit speziellen Punkten durchgeführt. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm fhi96md durchgeführt (M. Bockstedt, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **1997**, 107, 187–222). Wir optimierten alle Strukturparameter vollständig (sowohl Atomkoordinaten als auch Gitterkonstanten) mit einem Car-Parinello-Schema mit gedämpfter Newton-Dynamik. Eine ausführlichere Darstellung des Rechenwegs folgt in einer umfassenderen Veröffentlichung.
- [17] Unseres Wissens wurde die Dichte von amorphem $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ bisher noch nicht veröffentlicht. Die Dichte von SiBCN_3 beträgt etwa $1.8\text{--}2\text{ g cm}^{-3}$.^[6]

- [18] a) I. Haiduc, R. B. King in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, **1996**, S. 525–597; b) A. Meller, H.-J. Füllgrabe, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 382–383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 359–360.
- [19] Zum Vergleich: Wir berechneten die B-N-Bindungslänge in hexagonalem Bornitrid zu 1.436 Å und die in kubischem Bornitrid zu 1.547 Å. Die experimentell ermittelten Werte sind 1.446 bzw. 1.565 Å (K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege in *Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 7, Crystal Structure Data of Inorganic Compounds, Part C*, Springer, Berlin, **1978**).
- [20] Bei beiden Strukturen, sowohl bei β -2- als auch bei α -1-Si₃B₃N₇, beträgt die mittlere Si-N-Bindungslänge 1.715 Å mit nur geringen Abweichungen. Dies entspricht nahezu den berechneten Werten für α - und β -Si₃N₄ von 1.713 bzw. 1.716 Å (experimentelle Ergebnisse: 1.738 Å (I. Kohatsu, J. W. McCauley, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 917–920) und 1.732 Å (R. Grün, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 800–804)).
- [21] Es gibt keine A-priori-Beziehung zwischen dem Bulkmodul und der Härte. Trotzdem stellt man empirisch fest, daß für isotrope Materialien beide Werte proportional sind, zumindest solange keine plastischen Verformungen auftreten: R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, WILEY-VCH, Weinheim, **1997**, Kap. 6.
- [22] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, **1988**.
- [23] Die Berechnung der elastischen Konstanten beider Strukturen ergab, daß sie das Born-Kriterium zur mechanischen Stabilität (positiv definierter Elastizitätstensor) erfüllen. Somit sind diese Strukturen gegen Verzerrungen stabil. Die genauen Werte werden in einer ausführlicheren Publikation veröffentlicht; sie ähneln denen von β -Si₃N₄.

Kohlenhydrate – multifunktionelle chirale Gerüste in der kombinatorischen Synthese

Tobias Wunberg, Christopher Kallus, Till Opatz, Stefan Henke, Wolfgang Schmidt und Horst Kunz*

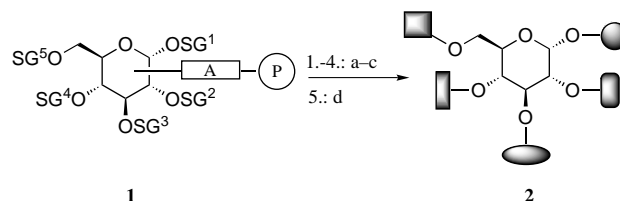
Professor Wolfgang Steglich zum 65. Geburtstag gewidmet

Kombinatorische Synthesen haben die Wirkstoffsuche in der Medizinischen Chemie grundlegend verändert.^[1] Da sie ihren Ursprung in der Festphasensynthese von Peptiden haben,^[2] wurden zunächst Substanzbibliotheken (Mischungen) durch Reaktionssequenzen an festphasengebundenen Substraten hergestellt. Sie wurden bald ergänzt durch Eintopfreaktionen an ungeschützten polyfunktionellen Verbindungen^[3] und Mehrkomponentenreaktionen in Lösung^[4] oder an fester Phase,^[1] die ebenfalls Substanzgemische liefern. Die heute angestrebte Parallelsynthese zahlreicher Einzelverbin-

dungen gelingt durch die sequentielle Kupplung von Bausteinen an festphasengebundene Substrate, wenn geeignete Kombinationen von Schutz- und Ankergruppen verwendet werden.^[1] Alternativ lassen sich Gerüste mit mehreren funktionellen Gruppen an fester Phase schrittweise und regioselektiv mit Seitenketten verknüpfen; auch diese Methode erfordert geeignete Schutz- und Ankergruppen.^[5]

Als Gerüste wurden neben Peptiden und Aminosäurederivaten^[1] funktionalisierte Aryl-^[6] und Desoxycholsäure-Templates^[7] eingesetzt. Kohlenhydrate bieten gegenüber diesen und den kürzlich beschriebenen Quadratsäure-Templaten^[8] nicht nur mehr nutzbare funktionelle Gruppen, sondern auch eine Reihe wählbarer stereogener Zentren. Hirschmann et al. synthetisierten auf der Basis eines Glucosegerüsts mit Benzyletherschutzgruppen in 2-, 3- und 4-Stellung bereits ein biologisch wirksames Mimetikum von Somatostatin.^[9]

Um Kohlenhydrate als Template in der kombinatorischen Festphasensynthese einsetzen zu können, muß eine Strategie mit orthogonal stabilen Schutzgruppen entwickelt werden, damit jeweils eine Hydroxygruppe selektiv deblockiert werden kann. Gleichzeitig müssen die anderen Schutzgruppen bei der Einführung der potentiell pharmakophoren Seitenketten stabil bleiben. Da auch bereits vorhandene Seitenketten dabei nicht angegriffen werden dürfen, werden sie am besten über eine Etherbindung angeknüpft. Daher müssen die Schutzgruppen in **1** – mit Ausnahme derjenigen, die zuerst entfernt wird – unter den basischen Bedingungen der Ethersynthese stabil sein. Die Zahl der verwendbaren Schutzgruppen ist dadurch begrenzt und wird zusätzlich eingeschränkt, weil Benzylether oder andere durch heterogene Reaktionen spaltbare Schutzgruppen in der Festphasensynthese ungeeignet sind. Schließlich muß eine Verankerung an der festen Phase gefunden werden, die bei allen Schutzgruppen- und Seitenkettenreaktionen stabil bleibt, zum Schluß aber die Abspaltung der unzerstörten Zielverbindungen **2** vom Träger ermöglicht (Schema 1).



Schema 1. Schematische Darstellung der kombinatorischen Synthese mit Kohlenhydrat-Gerüsten. SG = Schutzgruppe, A = Anker, P = Polymer (Träger): a) selektive Deblockierung; b) Funktionalisierung; c) Waschen; d) Abspaltung des Ankers.

Für D-Glucopyranose als Kohlenhydrat-Templat synthetisierten wir aus 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-O-allyl- β -D-glucopyranose^[10] **3** und Bernsteinsäuremonocysteamid **4** zunächst das Thioglucosid **5** (Schema 2). Durch Zemplén-Umesterung wurden die Acetylgruppen an den Positionen 4 und 6 selektiv abgespalten, während die 2-O-Acetylgruppe in **6** wegen der benachbarten äquatorialen Substituenten erhalten bleibt.^[11] Die Umsetzung mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (TBDPS-Cl) liefert den 6-O-Silylether **7**, der mit Ethylvinylether zum 1-

[*] Prof. Dr. H. Kunz, Dr. T. Wunberg, Dipl.-Chem. C. Kallus, Dipl.-Chem. T. Opatz
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 6131-39-4786
E-mail: hokunz@goofy.zdv.uni-mainz.de
Dr. S. Henke, Dr. W. Schmidt
Hoechst-Marion Roussel, Zentrale Pharmaforschung, Frankfurt am Main