

Schnelle Experimente zur Ladungsdichtebestimmung: topologische Analyse und elektrostatisches Potential der Aminosäuren L-Asn, DL-Glu, DL-Ser und L-Thr**

Ralf Flaig, Tibor Koritsánszky, Jan Janczak, Hans-Georg Krane, Wolfgang Morgenroth und Peter Luger*

Aus dem Röntgenbeugungsexperiment kann man nicht „nur“ die Atomorte und damit die räumliche Geometrie einer chemischen Struktur bestimmen, sondern es ist auch die genaue Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ herleitbar,^[1] die im Gegensatz zur Wellenfunktion in der Schrödinger-Gleichung eine Observable ist. Allerdings muß dann das Experiment bis zu hoher Auflösung ($d \leq 0.5 \text{ \AA}$ oder $\sin\theta/\lambda \geq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) und bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt werden. Dies erforderte bei Einsatz der konventionellen Diffraktometer mit serieller (Szintillations-)Detektion selbst bei mäßig großen Strukturen (20–30 Atome) wochen- bis monatelange Meßzeiten, so daß die Methode, obwohl seit den sechziger Jahren bekannt,^[2] nur wenig angewendet wurde und nur Ergebnisse eher qualitativer Art lieferte. Inzwischen haben mehrere Entwicklungen die Situation drastisch geändert.

Durch die von Bader auf quantenchemischer Basis entwickelte Theorie der „atoms in molecules“ ist mit der topologischen Analyse von $\rho(\mathbf{r})$ eine wohldefinierte Zerlegung einer chemischen Struktur in submolekulare Bereiche (Atome oder funktionelle Gruppen) möglich.^[3] Hierdurch initiiert sind entsprechende Computerprogramme entwickelt worden, unter anderem XD,^[4] das alle derzeit aus der Ladungsdichte herleitbaren Eigenschaften berechnen und auch über aufwendige Computergraphik visualisieren kann.

Nahezu zeitgleich haben sich in den letzten Jahren die experimentellen Bedingungen erheblich verbessert. So tragen intensivere Röntgenquellen (vor allem Synchrotronstrahlung) und tiefere Temperaturen (bis ca. 15 K) zur besseren Streukraft der Probe bei, der entscheidende Durchbruch ist aber der Einführung der Flächendetektoren (Imaging-Plates oder CCDs) zu verdanken, mit denen die Zahl der pro Zeiteinheit meßbaren Reflexe um etwa zwei Größenordnungen

gen gesteigert werden kann. Damit verkürzen sich Meßzeiten von mehreren Wochen auf einen bis einige Tage.^[5]

Wir haben vor einiger Zeit vergleichende Ladungsdichteuntersuchungen in der Gruppe der 20 in Proteinen natürlich vorkommenden Aminosäuren begonnen, um ihre topologischen und elektrostatischen Eigenschaften herzuleiten und um insbesondere die Reproduzierbarkeit und Transferierbarkeit in der Umgebung des C_{α} -Kohlenstoffatoms zu studieren. Zugleich ergibt sich in Ergänzung zu Baders theoretischen Ansätzen^[6] die Chance, die Transferierbarkeit elektronischer Eigenschaften von molekularen und submolekularen Fragmenten dieser Verbindungsklasse auf größere Systeme wie Oligopeptide experimentell nachzuweisen.

Hier beschreiben wir die Ergebnisse an L-Asparagin-Monohydrat, DL-Glutaminsäure-Monohydrat, DL-Serin und L-Threonin, die überwiegend auf schnellen Beugungsexperimenten am Hasylab/DESY mit der Kombination Synchrotronstrahlung/CCD-Detektion basieren^[7] (Tabelle 1). Über

Tabelle 1. Übersicht über die Röntgenbeugungsmessungen, experimentelle Bedingungen und Gütefaktoren.

	Asn	Glu	Ser (Sy)	Ser (Mo)	Thr
Strahlung/Meßplatz	Sy/F1	Sy/F1	Sy/D3	Mo K_{α} /Smart	Ag K_{α} /4-Kreis
Wellenlänge [\AA]	0.5297	0.5297	0.4500	0.7107	0.5608
Auflösung ($d/\sin\theta \text{ \AA}^{-1}$)					
[$\text{\AA}/\text{\AA}^{-1}$]	0.34/1.46	0.39/1.30	0.33/1.54	0.41/1.22	0.37/1.34
Temperatur [K]	100	100	100	123	19
Meßzeit [d]			< 2		25
Reflexe:					
gesamt	58 720	59 716	49 928	19 567	12 215
unabhängig	11 452	13 940	11 120	6333	5994
$F_o > 3\sigma(F_o)$	9972	9246	7127	5181	4487
$R(F)$	0.0333	0.0455	0.0362	0.0433	0.0204
$Rw(F)$	0.0266	0.0347	0.0309	0.0341	0.0167

ein erstes Experiment dieser Art hatten wir unlängst berichtet.^[5] Das Synchrotronexperiment an DL-Serin^[8] dürfte mit einer Auflösung von $d = 0.33 \text{ \AA}$ ($\sin\theta/\lambda = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$) eines der höchst aufgelösten Beugungsexperimente für die Ladungsdichtebestimmung darstellen. Weitere Ladungsdichtestudien sind von den Aminosäuren L-Alanin,^[9] Glycin,^[10] DL-Histidin^[11] und DL-Asparaginsäure^[12] bekannt, die alle auf wochenlangen konventionellen Experimenten beruhen.

Qualitative und quantitative Ergebnisse für die Laplace-Funktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ^[13] sind in Abbildung 1 sowie Tabelle 2 zusammengestellt. Da $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ feiner strukturiert ist als $\rho(\mathbf{r})$ selbst, sind kleine Veränderungen der Elektronendichte bei Bindungsbildung leicht erkennbar. Für das allen Aminosäuren gemeinsame Strukturfragment der Carboxylatgruppe stimmt die Topologie der negativen Laplace-Funktion, die wir in einer Reliefdarstellung in Abbildung 1 als Beispiel zeigen, sehr gut überein. Die Verteilung von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ im Valenzbereich, die mit dem Elektronenpaarmodell von Lewis und dem VSEPR-Modell von Gillespie korrespondiert,^[3] erlaubt eine genaue Zuordnung von bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren. Auf allen kovalenten Bindungen sind die charakteristischen sattelförmigen bindenden Ladungskonzentrationen zu erkennen, an den Sauerstoffatomen entsprechen die nichtbindenden Ladungskonzentrationen den freien Elektronenpaaren.

[*] Prof. Dr. P. Luger, Dipl.-Chem. R. Flaig, Dr. J. Janczak
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin
Takustraße 6, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-3464
E-mail: luger@chemie.fu-berlin.de

Prof. Dr. T. Koritsánszky
Department of Chemistry, University of the Witwatersrand
Private Bag 3, WITS 2050, Johannesburg (Südafrika)

Dr. H.-G. Krane
Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität
Poppelsdorfer Schloß, D-53115 Bonn

Dr. W. Morgenroth
Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität
Grindelallee 48, D-20146 Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde vom BMBF im Rahmen der Verbundforschung (Verbund 47, Förderkennzeichen 05 SM8KEA0), von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

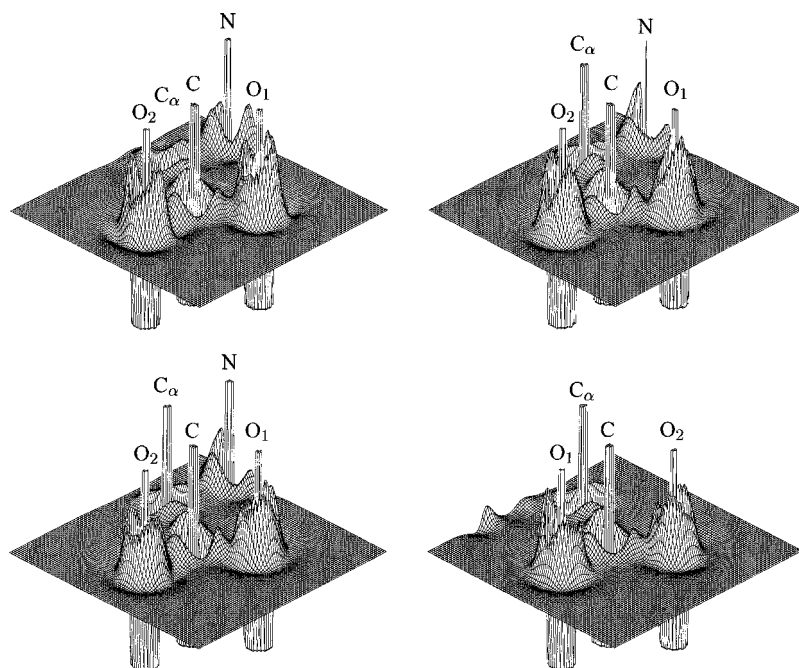


Abbildung 1. Reliefdarstellung der negativen Laplace-Funktion in der Ebene der Carboxylatgruppe: L-Asn (links oben), DL-Glu (rechts oben), DL-Ser (links unten), L-Thr (rechts unten).

Quantitative Werte von $\rho(\mathbf{r})$ und $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, die Hinweise auf Art und Stärke der Bindung liefern, sind in Tabelle 2 auf den bindungskritischen Punkten für die untersuchten Aminosäuren für vergleichbare Bindungen zusammengestellt. Die für eine Bindung beobachteten Schwankungen von ca. 1–5 % für $\rho(\mathbf{r})$ und ca. 7–19 % für $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sind sogar noch geringer als bei Hartree-Fock-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen.^[9, 12] Damit ist besonders für $\rho(\mathbf{r})$ ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und Transferierbarkeit innerhalb der Gruppe der Aminosäuren erkennbar. Die größere Schwankung für $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ kann nicht überraschen, da sie als 2. Ortsableitung der Elektronendichte viel empfindlicher gegen die Krümmung am kritischen Punkt ist. Die verschiedenen C-O-Bindungen in den Aminosäuren erlauben eine quantitative Betrachtung. In der allen Verbindungen gemeinsamen Carboxylatgruppe findet man im Mittel $\rho(\mathbf{r})$ -Werte von 2.69/2.82 e Å⁻³ auf den kritischen Punkten, für die in Ser und Thr vorkommende C-O-Bindung der Hydroxygruppe ist $\rho(\mathbf{r})$ im Bereich 1.81–1.85 e Å⁻³. Bei den Carboxygruppen (Glu und

Asp) ist dagegen $\rho(\mathbf{r})$ auf C-O(H) bei 2.21 und 2.41 e Å⁻³, für C=O sind diese Werte 3.06 und 2.96 e Å⁻³. Für C=O in Asn finden wir $\rho(\mathbf{r}) = 2.89$ e Å⁻³. Durch Vergleich mit einigen Oligopeptiden, an deren Untersuchung wir arbeiten, sollte sich zeigen, inwieweit sich diese Werte, die die Bindungsstärke quantitativ beschreiben, bei der Bildung von Peptidbindungen ändern und wie sich die Transferierbarkeit auf die Peptide darstellt.

Wichtige Informationen über schwache Wechselwirkungen enthält die dreidimensionale Verteilung der Laplace-Funktion, die wir jetzt aus den früher gemessenen Daten für Prolin generiert haben. Nach Bader entsprechen lokale Ladungsakkumulationen stark negativen Regionen in der Laplace-Funktion, die in Abbildung 2 in der Umgebung der beiden Sauerstoffatome durch Öffnungen in der grün dargestellten Isooberfläche für $\nabla^2\rho = -12$ e Å⁻⁵ erkennbar sind. Verbindet man die Sauerstoffatome mit den H-Atomen der entsprechenden intra/intermolekularen Donoren, so passiert interessanterweise jeder dieser Verbindungsvektoren eine dieser Öffnungen, wie in der Stereodarstellung der

Abbildung 2 gut zu sehen ist. Damit beschreibt die Laplace-Funktion feine Ladungsdichtereorganisationen auch in Folge nichtbindender Wechselwirkungen, so daß aus ihrer Topologie Vorzugsrichtungen, in denen chemische Wechselwirkungen favorisiert sind, erkannt werden können.

Bei dem in Abbildung 3 dargestellten elektrostatischen Potential (EP)^[14] wird ein aus dem Kristallverband isoliertes Molekül betrachtet, das aber immer noch die durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufenen Polarisierungseffekte beinhaltet. Damit erhält man zwar eine dreidimensionale Verteilung des EP im Kristall, aber doch in einer chemischen Umgebung, die z.B. eine physiologische Umgebung sicherlich besser simuliert als die bei quantenchemischen Rechnungen meistens betrachtete Situation des isolierten Moleküls. Das EP spielt nicht nur bei der Behandlung der chemischen Reaktivität, sondern auch bei der molekularen Erkennung (etwa bei Wirkstoff-Rezeptor-Wechselwirkungen) eine entscheidende Rolle, da es sich bei elektrostatischen Kräften um relativ weitreichende Wechsel-

Tabelle 2. Elektronendichte [e Å⁻³] (1. Zeile) und Laplace-Funktion [e Å⁻⁵] (2. Zeile) an den kritischen Bindungspunkten. Die beiden C-O-Bindungen in der Carboxylatgruppe werden durch ihre (zum Teil geringfügig) voneinander abweichenden Bindungslängen unterscheidbar. C-O(1) entspricht der längeren, C-O(2) der kürzeren Bindung.

Bindung	Asn	Glu	Ser (Sy)	Ser (Mo)	Thr	Pro ^[5]	Asp ^[12]	Ala ^[9]	Gly ^[10]	Mittel
O(1)-C	2.74(4) -34.3(2)	2.53(4) -27.3(2)	2.70(3) -36.1(1)	2.55(4) -32.0(3)	2.64(4) -30.7(3)	2.83(4) -39.3(3)	2.71(3) -37.6(2)	2.86 -29.6	2.67 -30.5	2.69(11) -33.0(40)
O(2)-C	2.90(4) -32.5(2)	2.77(4) -33.9(3)	2.74(3) -35.7(2)	2.67(4) -31.4(3)	2.78(4) -38.1(2)	2.84(4) -34.3(3)	2.87(3) -36.1(2)	3.02 -39.0	2.77 -32.8	2.82(10) -34.9(26)
N-C _α	1.74(3) -13.6(1)	1.72(3) -9.3(1)	1.69(2) -11.4(1)	1.72(3) -16.9(2)	1.72(3) -13.2(1)	1.68(2) -9.7(1)	1.69(2) -12.9(1)	1.70 -11.1	1.69 -11.9	1.71(2) -12.2(23)
C-C _α	1.67(3) -8.6(1)	1.86(2) -14.5(1)	1.77(2) -13.4(1)	1.86(3) -15.5(1)	1.80(3) -15.4(1)	1.88(2) -15.5(1)	1.69(2) -12.9(1)	1.76 -10.8	1.78 -15.6	1.79(7) -13.6(25)
C _α -C _β	1.83(3) -16.1(1)	1.68(2) -10.1(1)	1.79(2) -14.8(1)	1.77(3) -14.4(1)	1.80(3) -13.8(1)	1.66(2) -11.5(1)	1.61(2) -12.1(1)	1.67 -10.1	-	1.73(8) -12.9(22)

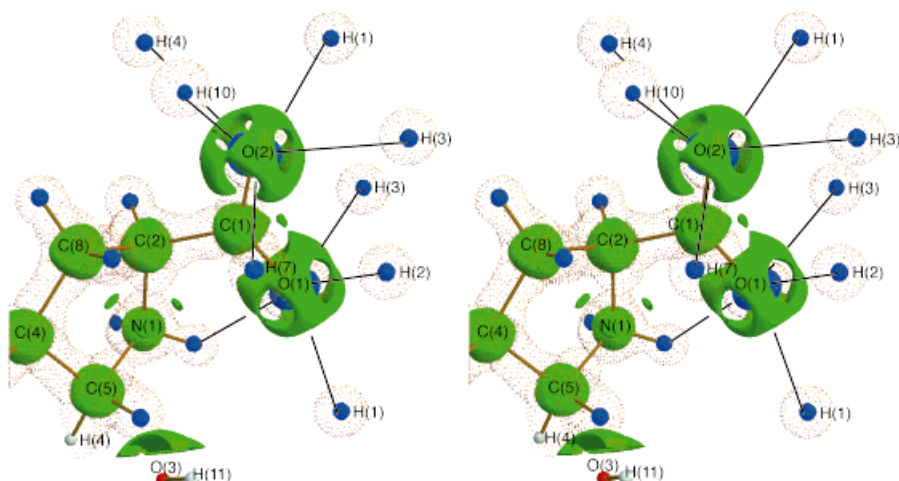


Abbildung 2. Stereodarstellung von drei Isooberflächen der Laplace-Funktion von DL-Prolin. Blau = $100 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$, rot gepunktet = Nulloberfläche, grün = $-12 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$. Außer dem Prolinmolekül sind auch die Wasserstoffatome gezeichnet, zu denen intermolekulare Wasserstoffbrücken bestehen. Alle Verbindungsvektoren von den Sauerstoffatomen zu diesen H-Atomen passieren Regionen lokaler Ladungskonzentration, die durch Öffnungen in der grün dargestellten Isooberfläche zu erkennen sind.

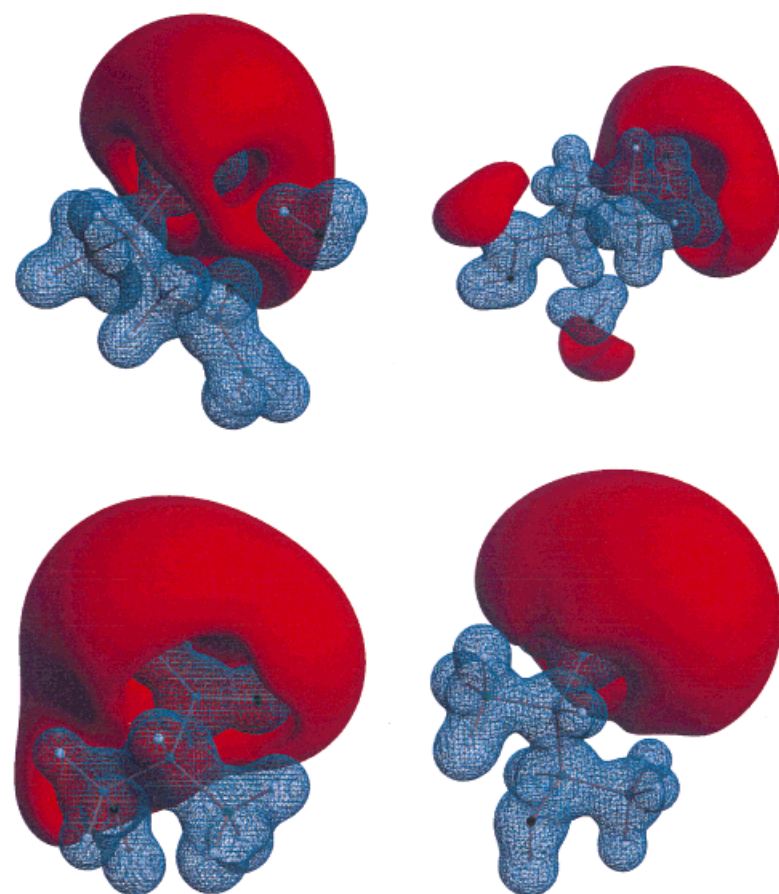


Abbildung 3. Isooberflächendarstellung der experimentellen elektrostatischen Potentiale. Blau: positives Potential, rot: negatives Potential, L-Asn (links oben, $0,5/ -0,15$), DL-Glu (rechts oben, $0,5/ -0,08$), DL-Ser (links unten, $0,5/ -0,1$), L-Thr (rechts unten, $0,5/ -0,1$). Einheit: $\text{e} \text{ \AA}^{-1}$.

wirkungen handelt und diese somit den Reaktionspfad zweier Moleküle bestimmen.

Die Isooberflächen-Darstellungen der Abbildung 3 zeigen übereinstimmend als wesentliches Merkmal eine große nie-

renförmige elektronegative Region in der Umgebung der Carboxylatgruppe, die weiter ausgedehnt ist als bei elektrostatischen Potentialen, die man aus theoretischen Rechnungen erhält,^[5, 12] was wir auf die Polarisierung durch intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall zurückführen.

Nach den bisherigen Befunden erscheinen uns folgende Aspekte wesentlich: Für eine Reihe von Aminosäuren konnten wir dank schneller Experimente vergleichbare quantitative Ergebnisse auf elektronischem Niveau erhalten. Im Molecular Modelling spielen Ähnlichkeit und molekulare Erkennung eine sehr wichtige Rolle. Die Laplace-Funktion einer Verbindung, die nunmehr mit modernen experimentellen Methoden schnell und zuverlässig zugänglich

ist, berücksichtigt beide Aspekte. Die hier verwendete Methode liefert die Topologie der Elektronendichte im kristallinen Zustand. In diesem Zustand, in dem eine molekulare Erkennung in hohem Maße realisiert ist, sind abgeleitete Eigenschaften sicherlich näher an den „wahren“ Eigenschaften eines Systems als solche, die vom isolierten stationären Zustand ausgehen. Falls nun die durch die Laplace-Funktion gegebene Funktionalität eines Systems invariant in bezug auf wechselnde chemische Umgebungen (z.B. unterschiedliche Kristallfelder) ist, so kann das Verhalten eines Moleküls in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zuverlässig vorhergesagt werden. Die in der vorgelegten Studie gefundene Ähnlichkeit in der Topologie chemisch äquivalenter Bindungen liefert, obwohl atomare Eigenschaften basierend auf Baders Partitionierung der Elektronendichte nicht bestimmt wurden, eine indirekte Bestätigung für die Transferierbarkeit von atomaren und Gruppeneigenschaften. Die experimentelle Bestimmung solcher Eigenschaften dürfte zunehmende Bedeutung im Molecular Modelling und Design und auch im Kristall-Engineering^[15] gewinnen.

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [Z12768]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38,
1397–1400

Stichwörter: Aminosäuren • Elektrostatische Wechselwirkungen • Ladungsdichte • Synchrotronstrahlung • Topologische Analyse

[1] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford Science Publications, **1997**.

[2] P. Coppens, *Science* **1967**, 158, 1577; R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4569.

- [3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford **1990**; R. F. W. Bader, P. Lode, A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 620.
- [4] T. Koritsánszky, S. Howard, T. Richter, Z. W. Su, P. R. Mallinson, N. K. Hansen, *XD – A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data. User Manual*, Freie Universität Berlin, **1995**.
- [5] T. Koritsánszky, R. Flaig, D. Zobel, H.-G. Krane, W. Morgenroth, P. Luger, *Science* **1998**, 279, 356.
- [6] C. Chang, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1654.
- [7] Die Synchrotronexperimente wurden an den Meßplätzen D3 (Vierkreis-Euler-Wiege) und F1 (κ -Axis-Geometrie) des Hasylab/DESY durchgeführt (jeweils Bruker-CCD-Flächendetektoren); N_2 -Gasstromkühlung, Oxford Cryosystem. Meßstrategie mit ASTRO^[17] ermittelt, Messung mit SMART^[17] gesteuert, Datenintegration und Korrektur mit SAINT^[17] und SADABS^[18]. Multipolverfeinerungen wurden in allen Fällen nach dem Hansen-Coppens-Formalismus^[16] mit dem von uns entwickelten Programmsystem XD^[4] durchgeführt. Hexadecapole wurden für die Schweratome, Dipole (in Ausnahmefällen Quadrupole) für die H-Atome verwendet. Topologische Analyse, elektronische Eigenschaften und graphische Darstellung (Abbildungen 1–3) erfolgten ebenfalls mit XD.
- [8] An DL-Serin wurde noch eine weitere Messung mit MoK_{α} -Strahlung durchgeführt, bei L-Threonin wurde noch die konventionelle Punkt-(Szintillations-)Detektion verwendet (siehe Tabelle 1).
- [9] C. Gatti, R. Bianchi, R. Destro, F. Merati, *J. Mol. Struc. (Theochem.)* **1992**, 255, 409.
- [10] R. Destro, R. Marsh, persönliche Mitteilung, **1998**.
- [11] M. Carducci, R. Bolotovskiy, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, 52, C342.
- [12] R. Flaig, T. Koritsánszky, D. Zobel, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2227.
- [13] Die Laplace-Funktion [Gl. (1)] ist definiert als die Spur der Hesse-Matrix der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.
- $$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \quad (1)$$
- [14] Z. W. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1992**, 48, 188.
- [15] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2136.
- [16] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, 34, 909.
- [17] Programme ASTRO 1995–1996, SMART 1996, SAINT 1994–1996, Bruker-AXS Inc., Madison, WI (USA).
- [18] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33.

Zinksilicate: hochwirksame heterogene Katalysatoren für die Addition primärer Alkohole an Alkine und Allene**

Klaus Breuer, J. Henrique Teles,* Dirk Demuth, Hartmut Hibst, Ansgar Schäfer, Stefan Brode und Hilde Domgörgen

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Üblicherweise werden Alkohole bei Raumtemperatur in flüssiger Phase unter sauren Bedingungen mit Quecksilber(II)- oder Gold(I)-Katalysatoren an Alkine addiert. Dabei entstehen in der Regel durch zweifache Addition Acetale.^[1] Verwendet man hingegen eine starke Base (beispielsweise KOH) als Katalysator bei erhöhter Temperatur, so bilden sich nur die Monoadditionsprodukte (Vinylether, Produkte der Reppe-Vinylierung).^[2]

Auf Trägern fixierte Zink- und Cadmiumcarboxylate (beispielsweise Metallacetate auf Holzkohle) sind schon lange als Katalysatoren für die Addition von Carbonsäuren an Acetylen in der Gasphase bekannt.^[2] Diese Reaktion kann aber auch in flüssiger Phase unter homogener Katalyse mit Metallcarboxylaten durchgeführt werden. Bis in die späten sechziger Jahre wurde Vinylacetat großtechnisch hauptsächlich durch Addition von Essigsäure an Acetylen in der Gasphase gewonnen. Vinylpropionat wird heute noch unter Verwendung von Zinkpropionat auf Aktivkohle als Katalysator hergestellt.^[3]

Im Unterschied dazu ist die Addition von Alkoholen an Acetylene mit Zinkkatalysatoren nie eingehend untersucht worden, obwohl Vinylether industriell im Großmaßstab produziert werden. Nur die von Temkin und Mitarbeitern beschriebene Addition von Methanol an Propin und Allen in der Gasphase oberhalb von 250 °C mit Zinkoxid oder Zinknitrat als Katalysatoren, die auf Aktivkohle oder Silicagel als Trägermaterialien fixiert sind, war bislang bekannt.^[4] Es liegen jedoch keine Informationen über die Katalysatorherstellung oder den verwendeten Reaktor vor.

Propin und Allen fallen beim Steamcracking-Prozeß zur Ethylensynthese in großen Mengen als Nebenprodukte an, aber bislang ist ihre Verwendbarkeit noch nicht eingehend untersucht worden.^[5] 2-Methoxypropen, das Produkt der Addition an Methanol, kann als aktiviertes Aceton betrachtet werden. Wir nahmen dieses interessante Intermediat^[6] zum Anlaß, diese Reaktion genau zu untersuchen.

Wir begannen damit, die von Temkin und Mitarbeitern beschriebenen Ergebnisse^[4a] zu überprüfen. Aus basischem

[*] Dr. J. H. Teles, Dr. K. Breuer, Dr. D. Demuth, Prof. Dr. H. Hibst, Dr. A. Schäfer, Dr. S. Brode, Dr. H. Domgörgen
BASF Aktiengesellschaft
Ammoniaklaboratorium
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-56116
E-mail: Joaquim-Henrique.Teles@msm.basf-ag.de

[**] Wir danken Dr. Süttinger und Dr. Cox (beide BASF) für die DRIFT-, XRD-, TEM- und SEM/EPMA-Messungen, Dr. Nieken (BASF) für die reaktionskinetischen Untersuchungen, Dr. Hunger (Universität Stuttgart) für die CP-MAS-²⁹Si-NMR- und Dr. Tröger (DESY, Hamburg) für die EXAFS-Messungen.