

193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit Mo_{Kα}-Strahlung vermessen. C₄₇H₆₈B₂Li₂O₂, orthorhombisch, Raumgruppe Pca2₁, Z=4, a=1585.6(1), b=1553.2(1), c=1829.6(1) pm, V=4505.3·10⁻³⁰ m³, ρ_{ber.}=1.033 Mg m⁻³. 24410 Reflexe bis θ=24.15°, 7088 unabhängige (R_{int}=0.121), 2893 mit I>2σ(I). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle F²-Daten mit voller Matrix verfeinert. Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen reitend einbezogen. wR₂=0.1760 für alle Reflexe, R=0.0605 für die beobachteten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-156101 (**2b**·2Li·2Et₂O), -156102 (**2c**·2Li·2Et₂O) und -156103 (**2d**·2Li·2Et₂O) 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).

- [10] a) Alle Geometrien wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d)-Basisatzes optimiert. Zur Berechnung der Strukturen und Rotationsbarrieren der Boratallene **2h**, **2h**·2Li und **2h**·2Li·2Me₂O war es notwendig, diesen Basisatz um diffuse Funktionen an den Schweratomen auf 6-31+G(d) zu erweitern. Alle Strukturen wurden vollständig durch die Berechnung ihrer harmonischen Schwingungsmodi als lokale Minima oder Übergangszustände erster Ordnung charakterisiert. b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [11] X. Li, H.-F. Zhang, L.-S. Wang, G. D. Geske, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3630, zit. Lit.
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1973.
- [13] Zum Einfluss von n-Liganden auf die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Lithiumkationen und π-Liganden siehe: D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2936, zit. Lit.
- [14] H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16147. Die von den Autoren angegebene Rotationsbarriere des unsubstituierten Allens beträgt in Abhängigkeit vom verwendeten Rechenniveau 44.6 bzw. 45.5 kcal mol⁻¹.
- [15] Zur exakten quantenchemischen Erfassung des Diradikal-Singulett-Charakters dieser Spezies ist ein Mehrdeterminantenverfahren nötig. Die im Text angegebenen Rotationsbarrieren basieren jedoch auf Open-shell-B3LYP-Rechnungen, die gemäß Lit. [14] derartige Rotationsbarrieren hinreichend gut annähern.

Erste O—H—N-Wasserstoffbrücke mit zentriertem Proton, erhalten durch thermisch induzierte Protonenwanderung**

Thomas Steiner,* Irena Majerz* und Chick C. Wilson*

Sehr starke Wasserstoffbrücken spielen in der Strukturchemie und in der Biologie wichtige Rollen und werden deshalb intensiv untersucht.^[1] Während „normale“ und schwache Wasserstoffbrücken primär elektrostatische X^{δ-}—H^{δ+}...Y^{δ-}-Wechselwirkungen sind,^[2, 3] haben sehr starke Wasserstoffbrücken quasi-kovalenten Charakter.^[4] In einer solchen Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung bildet das Wasserstoffatom zwei partielle kovalente Bindungen mit ähnlicher Bindungsordnung: X—H—Y. Sehr starke Wasserstoffbrücken kommen stabil in Lösung und in Kristallen vor; es wurde aber auch vorgeschlagen, dass sie in Intermediaten von chemischen^[5] und enzymatischen Reaktionen^[6] auftreten (die letztere Hypothese wird allerdings sehr kontrovers diskutiert).^[7] Sehr starke homonucleare Wasserstoffbrücken, X—H—X, sind experimentell recht gut zugänglich, und zahlreiche Beispiele mit genau (oder näherungsweise) zentrischer Wasserstofflage sind aus Neutronendiffraktionsmessungen bekannt.^[8] Dagegen gibt es über sehr starke heteronucleare Brücken X—H—Y (X≠Y) nur dürftige Strukturinformationen. Man kennt einige wenige Röntgenkristallstrukturen mit O—H—N-Brücken, bei denen das H-Atom zumindest ähnliche Abstände zu O und N hat,^[9, 10] aber die experimentellen Genauigkeiten sind sehr unzureichend, und kein einziger Fall konnte mit Neutronenbeugung nachgewiesen werden.^[11] Es ist uns nun erstmals gelungen, eine exakt zentrierte O—H—N-Brücke herzustellen und durch Neutronenbeugung zu charakterisieren. Dazu haben wir den Effekt der thermisch induzierten Protonenwanderung genutzt, die wir mit temperaturabhängiger Flugzeit-Laue-Neutronenbeugung schrittweise verfolgen konnten.

Ein gutes Modellsystem für die Untersuchung von O—H—N-Brücken sind Addukte aus Pentachlorphenol (PCP) und Pyridinen.^[12, 13] Die pK_a-Werte von PCP und Pyridin sind bereits recht ähnlich, und durch Substitutionen am Pyridinring kann die Differenz ΔpK_a (=pK_a(Py) – pK_a(PCP)) auf einen Idealwert eingestellt werden.^[14] Für

[*] Dr. T. Steiner
Institut für Chemie – Kristallographie
Freie Universität Berlin
Takustraße 6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-56702
E-mail: steiner@chemie.fu-berlin.de

Dr. I. Majerz
Faculty of Chemistry
University of Wrocław
50-383 Wrocław (Polen)
Fax: (+48) 71-328-2348
E-mail: maj@wchuwr.chem.uni.wroc.pl

Dr. C. C. Wilson
ISIS Facility, CLRC Rutherford Appleton Laboratory
Didcot, Oxon, OX110QX (Großbritannien)
Fax: (+44) 1235-445720
E-mail: c.c.wilson@rl.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (GR/L7102) unterstützt (C.C.W.).

eine Serie von Komplexen substituierter Pyridine mit PCP wurde in Röntgenkristallstrukturen gefunden, dass sie je nach verwendeter Base formal als molekulare Addukte oder auch als Salze mit Wasserstoffbrücken O–H···N bzw. O⁻···H–N⁺ kristallisieren.^[15] Die kürzeste Wasserstoffbrücke wurde dabei im Komplex 4-MePy·PCP gefunden (4-MePy = 4-Methylpyridin), in dem bei 80 K der O···N-Abstand nur 2.515(4) Å beträgt.^[10] Das H-Atom befindet sich dabei etwa in der Mitte zwischen O und N (Tabelle 1), aber die Methode der Röntgenbeugung ist hier bei Weitem nicht genau genug für eine quantitative Diskussion.

Tabelle 1. Geometrische Parameter der Wasserstoffbrücke in 4-MePy·PCP.

T [K]	O–H [Å]	H–N [Å]	$\Delta(X–H)$ [Å]	O···N [Å]	O–H–N [°]
RT (Rönt.) ^[16]	1.09(6)	1.47(6)	–	2.552(4)	170(5)
200	1.228(11)	1.306(11)	– 0.078(11)	2.525(4)	170.5(10)
150	1.229(11)	1.300(11)	– 0.071(11)	2.519(4)	169.6(10)
125	1.241(10)	1.288(10)	– 0.047(10)	2.519(4)	169.6(10)
100	1.258(8)	1.265(8)	– 0.007(8)	2.513(3)	170.1(8)
80	1.266(8)	1.255(8)	0.011(8)	2.513(3)	170.9(8)
80 (Rönt.) ^[10]	1.22(4)	1.29(4)	–	2.515(4)	176(5)
60	1.275(10)	1.249(10)	0.026(10)	2.515(4)	170.9(10)
45	1.279(8)	1.242(8)	0.037(8)	2.513(3)	170.8(8)
20 ^[a]	1.309(7)	1.206(6)	0.103(7)	2.506(2)	170.4(6)

[a] Gemessen an einem anderen Kristall als dem, der bei den anderen Temperaturen verwendet wurde.

Um die Wasserstoffbrücke in 4-MePy·PCP zuverlässig zu charakterisieren, haben wir die Kristallstruktur durch Neutronenbeugung (Neutronendiffraktion, ND) bei 20 K bestimmt. Die Brücke ist mit O···N 2.506(2) Å bei 20 K tatsächlich extrem kurz. Der Schwerpunkt des oszillierenden Protons ist von der Mittellage leicht in Richtung des N-Atoms verschoben (Tabelle 1; N–H 1.206(6), O–H 1.309(7) Å, N–H–O 170.4(6)^o). Dies ist die mit Abstand kürzeste O–H–N-Brücke, für die bisher ND-Daten gemessen wurden, was aber zumindest im Groben vorhersagbar gewesen ist. Der interessanteste Befund ergab sich jedoch völlig überraschend aus dem Vergleich mit den Röntgenkristallstrukturen bei Raumtemperatur (RT)^[16] und bei 80 K.^[10] Die Kristallpackung ist immer die gleiche, aber bei RT befindet sich das H-Atom der Wasserstoffbrücke (im zeitlichen Mittel) näher beim O-Atom, bei 80 K ist es etwa in der Mitte, und bei 20 K ist es etwas näher beim N-Atom (Tabelle 1). Für diesen Effekt kommen eine Reihe von Ursachen in Frage,^[17] und um dies zu klären, haben wir eine temperaturabhängige ND-Studie durchgeführt.

Temperaturabhängige Einkristall-ND ist eine relativ neue und sehr leistungsfähige experimentelle Methode. Mit konventioneller ND an einer Reaktorquelle dauert eine Datensammlung für einer Substanz wie 4-MePy·PCP mehrere Tage. Bedeutend kürzere Messzeiten können mit dem Laue-Diffraktionsverfahren an Spallationsquellen in Verbindung mit großen Flächendetektoren erreicht werden.^[18] Mit einem sehr großen Kristall von 22 mm³ Volumen konnten wir ND-Daten bei sieben Temperaturen im Bereich 45–200 K innerhalb einer Woche messen (Diffraktometer SXD an der ISIS-Spallations-Neutronenquelle, siehe *Experimentelles*). Die

Struktur ist bei allen Temperaturen geordnet, und der Schwerpunkt der Protonenlage wandert mit fallender Temperatur stetig von einer Position näher an O zu einer näher an N (Tabelle 1). Ein solcher Effekt wurde (nach unserem Wissen) bisher noch nie beobachtet. Das Ausmaß der Wanderung des Protons beträgt rund 5×10^{-4} Å K⁻¹, und die zentrierte Position wird bei etwa 90 K durchlaufen. In Abbildung 1 ist die Struktur mit dem am besten zentrierten

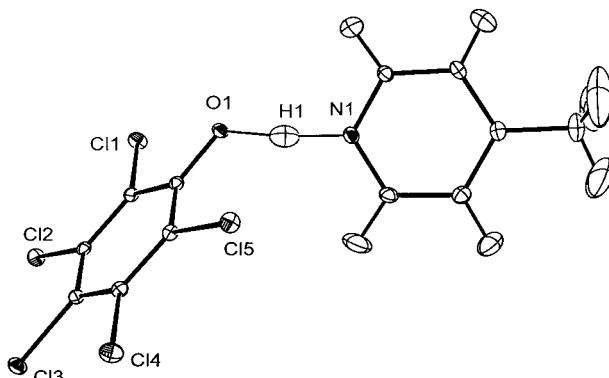


Abbildung 1. Durch Neutronenbeugung ermittelte Struktur des Addukts 4-MePy·PCP im Kristall bei 100 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Auslenkungsamplitude von H1 ist entlang der Wasserstoffbrücke größer als senkrecht dazu, sie ist aber im Vergleich zu denen der anderen H-Atome nicht übermäßig groß.

Proton gezeigt (100 K); der Unterschied der O–H- und H–N-Abstände beträgt hier weniger als eine Standardabweichung. In Abbildung 2 sind die Atome O, H und N bei allen Temperaturen gezeigt, und es ist deutlich zu sehen, wie das Proton im Temperaturbereich 20–200 K über eine Distanz von etwa 0.1 Å wandert (Details in der Legende).

Die Strukturdaten in Tabelle 1 haben weitreichende Bedeutung. In Abbildung 3a ist mit den Methoden der Kristallkorrelation^[19] der Zusammenhang von O–H- und H–N-Abstand in allen publizierten ND-Strukturdaten von Wasserstoffbrücken zwischen O- und N-Zentren dargestellt. Die kleinen Punkte repräsentieren Daten aus bereits publizierten ND-Studien; sie bilden zwei Äste, die stark unsymmetrischen Brücken der Typen O–H···N und N–H···O entsprechen. Der mittlere Bereich war bisher leer,^[11] und ist nun durch unsere Daten von Pyridin-PCP-Komplexen besetzt.^[20] Die enge Folge von Punkten mit sehr ähnlichen N–H- und O–H-Abständen veranschaulicht die temperaturinduzierte

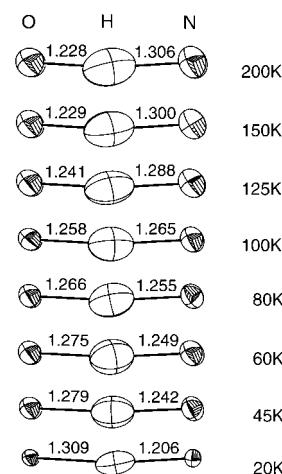


Abbildung 2. Die Wasserstoffbrücke in 4-MePy·PCP bei acht verschiedenen Temperaturen. Das Proton durchläuft die geometrisch zentrierte Position bei etwa 90 K. Die Auslenkungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

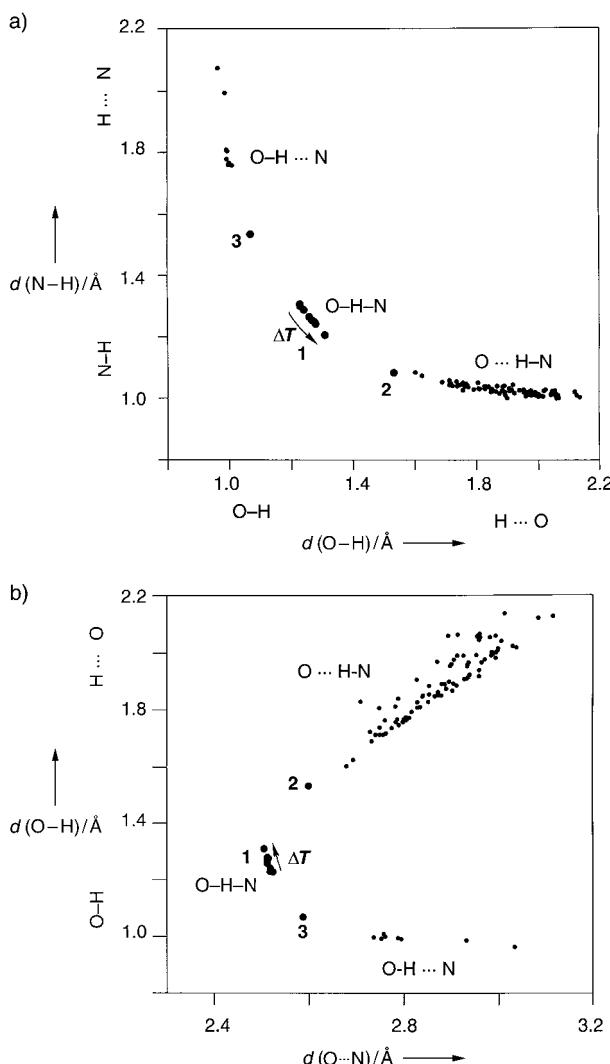


Abbildung 3. Bindungsverhältnisse in O–H…N- und N–H…O-Wasserstoffbrücken aus Neutronendiffraktionsdaten: a) Zusammenhang der O–H- und H–N-Abstände. b) Zusammenhang der O–H- (bzw. H…O-) und O…N-Abstände. Große Symbole: 1: 4-MePy·PCP bei acht Temperaturen; 2: 2,4-Me₂Py·PCP; 3: 2-MePy·PCP.^[20] Kleine Symbole repräsentieren bereits publizierte Daten.^[11]

Protonenwanderung in 4-MePy·PCP. Die O–H- und N–H-Abstände sind über den gesamten Bereich von Abbildung 3a gut korreliert, und es sind weder Knicke noch Sprünge in der Kurve zu erkennen. Dies ist das gleiche Verhalten, wie es auch in homonuklearen O–H–O–Brücken festgestellt wurde,^[19, 21] und ist auch gut mit den NMR-Daten aus anderen O–H–N–gebundenen Systemen in Lösung vereinbar.^[22] Der Zusammenhang zwischen den O–H- (bzw. H…O-) und den O…N-Abständen weist ebenfalls eine gute Korrelation mit zwei Ästen auf, die O–H…N- und N–H…O–Brücken entsprechen (Abbildung 3b). Die beiden Äste treffen bei einem O…N-Abstand von etwa 2.51 Å mit einer zentrierten Protonenlage zusammen.

Aus den Daten in Abbildungen 3a und b können Schlüsse auf Protonentransferprozesse gezogen werden. Ein hypothetischer Protonentransfer entlang der Datenpunkte erfordert ein temporäres Verkürzen des O…N-Abstandes auf 2.51 Å und ein anschließendes Aufweiten. Ein Tunnelvorgang ist

dann nicht notwendig. Wenn Fluktuationen in der Umgebung zu geeigneten Änderungen der Protonenaffinitäten führen (oder, etwas salopper ausgedrückt, der lokalen pK_a -Werte), sollte ein solcher Mechanismus tatsächlich möglich sein, bleibt aber wohl recht spekulativ. Ein Protonentransfer durch einen Tunnelprozess entspricht dagegen einem vertikalen Sprung von einem Ast zum anderen in Abbildung 3b. Eine spezielle Positionierung der O- und N-Atome ist dafür nicht notwendig. Da aber eine Potentialbarriere durchdrungen werden muss, fallen die Transfergeschwindigkeiten schnell mit steigendem O…N-Abstand. Die Positionen der O- und N-Atome und ihre ganze Umgebung sind nicht statisch, was einen Hybridmechanismus möglich erscheinen lässt, in dem zunächst zufällige oder induzierte Fluktuationen der Umgebung zu einer Verkürzung der Wasserstoffbrücke führen und anschließend ein Tunnelprozess durch eine temporär erniedrigte Potentialbarriere stattfindet.

Der neue experimentelle Befund der vorliegenden Arbeit ist, dass die Protonenlage in der Wasserstoffbrücke von kristallinem 4-MePy·PCP bei Abkühlung wandert, und zwar von einer Position näher am O- hin zu einer näher am N-Atom. Damit ist es möglich, die Protonenlage über einen gewissen Bereich (0.1 Å) durch bloße Temperaturvariation zu justieren. Im so zugänglichen Bereich liegt auch die geometrisch zentrierte O–H–N–Wasserstoffbrücke, die hier erstmals experimentell beobachtet wurde.^[23] Wir können hier nicht entscheiden, ob dieser Effekt durch eine Änderung der thermischen Population eines konstanten (aber unsymmetrischen) Wasserstoffbrückenpotentials verursacht wird oder durch feine Änderungen des Potentials selbst. Mit den neu gewonnenen Daten kann ein im Wesentlichen vollständiges Bild der Abstandskorrelationen in O–H–N–Brücken aufgestellt werden. Schließlich sei noch angemerkt, dass das Proton eine nur relativ geringfügig erhöhte Schwingungsamplitude entlang der O–H–N–Brücke aufweist; dies deutet auf ein Potential mit einem einzelnen, wohldefinierten Minimum hin.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen wurden nach der Reinigung (4-MePy (Merck) wurde destilliert und PCP (Fluka) sublimiert) in CCl_4 mit der Base im Überschuss gelöst. Die Lösung wurde nach Zugabe von Aktivkohle zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert. Einkristalle des Komplexes 4-MePy·PCP mit Volumina bis zu 50 mm³ wurden durch langsames Verdunsten des Solvens bei Raumtemperatur erhalten.

Alle ND-Experimente wurden an der ISIS-Spallations-Neutronenquelle mit einem Flugzeit-Laue-Diffraktometer SXD durchgeführt.^[18] Das SXD-Diffraktometer sortiert einen gepulsten weißen Neutronenstrahl anhand der Flugzeiten nach Wellenlängen und ermöglicht mit Hilfe von großen Flächendetektoren, ein großes Volumen des reziproken Raumes pro Kristallorientierung zu erfassen (ein „frame“). Ein vollständiger Datensatz besteht aus einer Serie solcher Frames, die alle mit stationärer Kristall-Detektor-Geometrie gemessen werden. Zunächst wurden Intensitätsdaten an einem Einkristall der Abmessungen $4.5 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ bei 20 K gesammelt (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 7.236(2)$, $b = 8.929(3)$, $c = 13.058(4)$ Å, $\alpha = 99.84(3)$, $\beta = 118.04(2)$, $\gamma = 103.30(2)$ °, $V = 685.4(4)$ Å³, $Z = 2$). Innerhalb von zwei Tagen wurden 5612 unabhängige Reflexintensitäten in 42 Frames gemessen (Daten vollständig bis zu einer Auflösung von 0.45 Å). Das zweite Experiment wurde erst geplant, als die Analyse der 20-K-Daten abgeschlossen und der Kristall bereits verworfen worden war. Es musste daher ein neuer Kristall verwendet werden (Abmessungen $5 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}^3$). ND-Daten wurden bei acht Temperaturen in der Reihenfolge 100, 60, 80, 150, 200, 125, 45 und 300 K (Stabilität besser als ± 1 K)

innerhalb von sieben Tagen gemessen. Der 300-K-Datensatz war aufgrund schneller Sublimation des Kristalls unbrauchbar. Wegen der Forderung nach schneller Datensammlung wurden bei jeder Temperatur nur 20 Frames gemessen, sodass die Daten leicht unvollständig blieben (etwa 2600 unabhängige Reflexe bei den tieferen Temperaturen (realistische Auflösung trotzdem 0.65 Å) und 1850 unabhängige Reflexe bei den drei höchsten Temperaturen).

Die ND-Daten wurden ausgehend von der bekannten Röntgenkristallstruktur mit SHELXL anisotrop verfeinert. Daten-Parameter-Verhältnisse (für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$): 23.0 (20 K), 11.1 (45 K), 7.9 (60 K), 10.8 (80 K), 10.0 (100 K), 7.6 (125 K), 7.8 (150 K) und 7.4 (200 K). Die kristallographischen R -Werte betragen 0.076 bei 20 K und 0.082–0.090 bei den anderen Temperaturen. Diese Werte sind im für Laue-Diffraktionsdaten üblichen Bereich.^[18] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-156061 bis -156068 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 22. Januar 2001 [Z16474]

- [1] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- [3] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [4] a) P. Gilli, V. Ferretti, V. Bertolasi, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909–915; b) P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10405–10417.
- [5] F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 255–379.
- [6] W. W. Cleland, M. M. Kreevoy, *Science* **1994**, *264*, 1887–1890.
- [7] a) J. Lin, W. M. Westler, W. W. Cleland, J. L. Markley, P. A. Frey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 14664–14668; b) S. Scheiner, T. Kar, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6970–6975; c) A. Warshel, A. Papazyan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 13665–13670; d) B. Schiott, B. B. Iversen, G. K. H. Madsen, F. K. Larsen, T. C. Bruice, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 12799–12802; e) A. J. Mulholland, P. D. Lyne, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 534–535.
- [8] a) H. Küppers, F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5636–5647; b) F. Fallaux, N. Leygue, J. Tomkinson, A. Cousson, W. Paulus, *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 387–403; c) G. K. H. Madsen, C. Wilson, T. M. Nymand, G. J. McIntyre, F. K. Larsen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8684–8690; d) C. C. Wilson, *Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials*, World Scientific, Singapore, **2000**, S. 225–228.
- [9] F. Takusagawa, K. Hirotsu, A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2292–2299.
- [10] Z. Malarski, I. Majerz, T. Lis, *J. Mol. Struct.* **1996**, *380*, 249–256.
- [11] T. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7041–7052.
- [12] a) Z. Malarski, M. Rospenk, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 401–406; b) L. Sobczyk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 377–383.
- [13] a) G. Albrecht, G. Zundel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 535–561; b) G. Zundel, *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *111*, 1–218.
- [14] Eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung für die Bildung von sehr kurzen Wasserstoffbrücken ist das richtige Verhältnis der pK_a -Werte der Partner. Der numerische Wert von $\Delta pK_a = pK_a(\text{Base}) - pK_a(\text{Säure})$ für „50% Protonentransfer“ hängt vom speziellen System ab^[13b] und auch von der Umgebung. Bei Amin-PCP-Addukten muss ΔpK_a etwa bei 1.0 liegen, wenn sehr starke O–H–N-Wasserstoffbrücken gebildet werden sollen.^[12, 13] Für Pyridin-PCP-Addukte wurde für 50% Protonentransfer in CCl_4 ein idealer ΔpK_a -Wert von 1.6 ermittelt.^[13a] Da in einer polareren Umgebung auch polarere Wasserstoffbrücken bevorzugt sind, ist zu erwarten, dass Pyridin-PCP-Addukte mit $\Delta pK_a = 1.6$ im Kristall formal ionisch vorliegen, $\text{N}^+ \text{--} \text{H} \cdots \text{O}^-$, und dass der ΔpK_a -Wert bei Addukten mit

tatsächlich 50% Protonentransfer im Festkörper etwas kleiner als 1.6 ist. Der Einfluss der Kristallumgebung kann aber nicht quantitativ vorhergesagt werden, sodass man aus bekannter Molekülgeometrie und dem ΔpK_a -Wert die Wasserstoffbrückengeometrie nicht genau vorhersagen kann. In jedem Fall ist aber 4-MePy·PCP mit $\Delta pK_a = 0.77$ ein interessanter Kandidat für die Suche nach einer zentrischen O–H–N-Brücke ($pK_a = 5.22$ (Py), 6.03 (4-MePy), 5.26 (PCP)).^[12a]

- [15] I. Majerz, Z. Malarski, L. Sobczyk, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 361–364.
- [16] Z. Malarski, I. Majerz, T. Lis, *J. Mol. Struct.* **1987**, *158*, 369–377.
- [17] Der Umstand, dass sich das H-Atom im Zeitmittel bei Raumtemperatur näher am O- und bei 20 K näher am N-Atom aufhält, könnte eine Reihe von Ursachen haben. 1) Die Substanz könnte dimorph sein, und die Kristallstrukturen bei Raumtemperatur und 20 K könnten die verschiedener Phasen sein. 2) Das H-Atom in der Wasserstoffbrücke könnte beim Abkühlen langsam wandern, wie dann tatsächlich nachgewiesen wurde. 3) Das H-Atom könnte mit zwei alternativen Lagen, einer näher an O und einer näher an N, mit temperaturabhängigen Besetzungsfaktoren fehlgeordnet sein. Solch ein Fall liegt z. B. in der O–H…O-Brücke in kristalliner Benzoesäure vor; C. C. Wilson, N. Shankland, A. J. Florence, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 5051–5057. 4) Der Unterschied zwischen den Strukturen bei RT und bei 20 K könnte nichts als eine Folge experimenteller Ungenauigkeit sein.
- [18] a) C. C. Wilson in *Neutron Scattering Data Analysis* (Hrsg.: M. W. Johnson), Adam Hilger, Bristol, **1990**, Kap. 2; b) C. C. Wilson, *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, 207–217.
- [19] H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153–161.
- [20] Punkt 2: 2,4-Me₂Py·PCP (2,4-Me₂Py=2,4-Dimethylpyridin) bei 20 K; die Kristallstruktur wird an anderer Stelle publiziert. Punkt 3: 2-MePy·PCP bei 30 K; T. Steiner, C. C. Wilson, I. Majerz, *Chem. Commun.* **2000**, 1231–1232.
- [21] T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, *50*, 348–357.
- [22] S. N. Smirnov, N. S. Golubev, G. S. Denisov, H. Benedict, P. Schah-Mohammed, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4094–4101.
- [23] Das Proton der O–H–N-Brücke in 4-MePy·PCP ist bei etwa 90 K geometrisch zentriert. Diese H-Position ist in geometrischer Hinsicht ausgezeichnet, ist aber nicht jene, bei der die O–H- und die N–H-Bindung die gleiche Bindungsordnung $s = \frac{1}{2}$ haben. Freie O–H- und N–H-Bindungen haben unterschiedliche Bindungslängen (z. B. 0.957 Å in gasförmigem H_2O und 1.012 Å in gasförmigem H_3N), und auch O–H- und N–H-Bindungen mit einer Bindungsordnung von genau $\frac{1}{2}$ sollten etwas verschiedene Bindungslängen aufweisen. Auch die neueste Parametrisierung der Beziehung von Bindungslänge und Bindungsordnung ist für sehr starke O–H–N-Brücken ungenau (da sie in diesem Bereich nicht auf experimentellen Daten fußt),^[11] lässt aber darauf schließen, dass eine O–H-Bindung mit $s = \frac{1}{2}$ um 0.060 Å kürzer ist als einen N–H-Bindung mit $s = \frac{1}{2}$. Nach Tabelle 1 tritt diese Situation in 4-MePy·PCP zwischen 125 und 150 K ein.