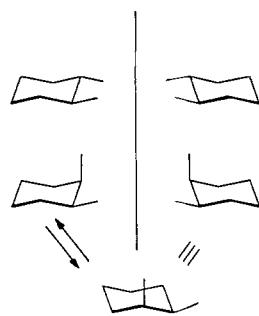


Bei der gaschromatographischen Enantiomerentrennung an Cyclodextrinphasen konnten bisher die Beiträge von unpolaren Wechselwirkungen im Inneren des Hohlraums (Inklusion) und polaren Wechselwirkungen mit den Alkoxygruppen an der Außenseite des Torus nicht sicher abgegrenzt



Schema 1.

werden. Unsere Ergebnisse an unfunktionalisierten, gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen polare Wechselwirkungen ausscheiden, deuten auf den entscheidenden Beitrag der Inklusion hin, wobei die Methoxygruppen den Hohlraum nur wenig abschirmen und außerdem die Flexibilität des Cyclodextrinrings erhöhen („induced fit“)^[10]. Heptakis-(2,6-di-O-methyl-3-O-trifluoracetyl)β-cyclodextrin kann die hier genannten Cycloalkane nicht in die Enantiomere trennen.

Die hier beschriebene direkte Enantiomerentrennung unfunktionalisierter Cycloalkane ermöglicht die einfache Untersuchung der enantioselektiven Synthese (z. B. asymmetrische Hydrierung aromatischer oder olefinischer Verbindungen) oder enzymatischer und chemischer Umwandlungen (kinetische Racematspaltung). Auch zur Extrapolation und Quantifizierung chiroptischer Daten eignet sich die beschriebene Methode.

Eingegangen am 23. Januar 1989 [Z 3137]

- [1] V. Schurig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 747.
- [2] V. Schurig, *Kontakte (Darmstadt)*, 1985(1), 54; 1985(2), 22; 1986(1), 3.
- [3] Zitat 16 in [4].
- [4] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155.
- [5] J. Ehlers, W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1556.
- [6] T. Koscinski, D. Sybilska, S. Belniak, J. Jurczak, *Chromatographia* 19 (1984) 292.
- [7] T. Koscinski, D. Sybilska, *J. Chromatogr.* 349 (1985) 3.
- [8] E. L. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962, S. 212.
- [9] V. Schurig, W. Burkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573.
- [10] K. Harata, K. Uekama, M. Otagiri, F. Hirayama, *J. Inclusion Phenom.* 2 (1984) 583.

Lokalisierung von para-Xylool in Yb-Faujasit (Zeolith Y) durch Neutronenbeugung**

Von Mirjam Czjzek, Thomas Vogt und Hartmut Fueß*

Synthetischer Y-Zeolith wird als Katalysator, z. B. bei Isomerisierungen und Alkylierungen, in der petrochemischen

[*] Prof. Dr. H. Fueß, Dipl.-Chem. M. Czjzek
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main

Dr. T. Vogt
Institut Max von Laue-Langevin
Avenue des Martyrs, F-38042 Grenoble (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert. Die Proben wurden am Institut des Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne (Lyon, Frankreich), präpariert.

Industrie eingesetzt^[11]. Die Aktivität und Selektivität der Y-Zeolithe (Mineralname Faujasit) erhöht sich, wenn die Alkalimetall-Ionen gegen Ionen der Seltenerd-Metalle ausgetauscht werden^[2, 3].

Bei der Isomerisierung von Xylool tritt als Konkurrenzreaktion die Disproportionierung auf. Beide Reaktionen verlaufen über ein Carbokation, und als Produkte erhält man neben den isomeren Xyloolen auch Toluol und Trimethylbenzole^[4, 5]. Bei Verwendung eines H-Y-Zeoliths als Katalysator findet man hauptsächlich die Produkte der Disproportionierung, verwendet man dagegen Y-Zeolithe mit Seltenerd-Kationen, nimmt mit steigendem Gehalt an Seltenerd-Kationen der Anteil an Isomerisierungsprodukten zu.

Zum Verständnis der katalytischen Prozesse auf molekularer Ebene ist die Kenntnis der strukturellen Anordnung der chemisorbierten Moleküle im Zeolith Voraussetzung. Die Kenntnis der Struktur sowie der thermodynamischen, kinetischen und spektroskopischen Daten sollte die Grundlage für eine Diskussion theoretischer Modelle bilden^[6]. Da Einkristalle von katalytisch aktiven, synthetischen Zeolithen nur selten zur Strukturanalyse zur Verfügung stehen, ist man auf die Analyse von Pulverdaten angewiesen. Hier hat sich die Rietveld-Methode der Profilanalyse^[7] von hochaufgelösten Neutronenpulverspektren als vorteilhaft erwiesen. Über erste Ergebnisse zur Lokalisierung chemisorbierter Moleküle in Zeolithen wurde vor kurzem berichtet^[8, 9]. Wir untersuchten die Isomerisierung von para-Xylool in Yb-Zeolith Y (Yb-Y) und berichten hier über die Lokalisierung der Xylool-Moleküle im Zeolithgerüst.

Die Yb-Y-Probe wurde durch Kationenaustausch mit 0.04 molarer wässriger $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung aus synthetischem Y-Zeolith (Union Carbide) hergestellt. Die Probe wurde durch langsames Aufheizen im Sauerstoffstrom bis 400 °C und anschließend unter Vakuum 12 h entwässert. Die Chemisorption von 0.25 mL deuteriertem *p*-Xylool in 3.22 g Yb-Y wurde bei Raumtemperatur im Vakuum während 2.5 h erreicht. Die Probe ist durch die Zusammensetzung $\text{Yb}_{13}\text{Na}_{17}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \times 9.4 \text{C}_8\text{D}_{10}$ charakterisiert. Neutronenpulverspektren wurden am Diffraktometer D1A^[10] des Instituts Laue-Langevin (Grenoble) registriert^[11]. Die Kationenpositionen im mit *p*-Xylool beladenem Zeolith unterscheiden sich nur geringfügig von denen des reinen Yb-Y^[12]. Abbildung 1 zeigt das Neutronenpulverdiagramm.

Die Yb^{3+} -Ionen befinden sich auf der Position SI' im Sodalithkäfig. In dieser Position wurden auch bereits Ce^{4+} und La^{3+} gefunden. Die 17 Na^{+} -Ionen befinden sich in den Sechsringfenstern zwischen Sodalith- und Superkäfig. Ver-

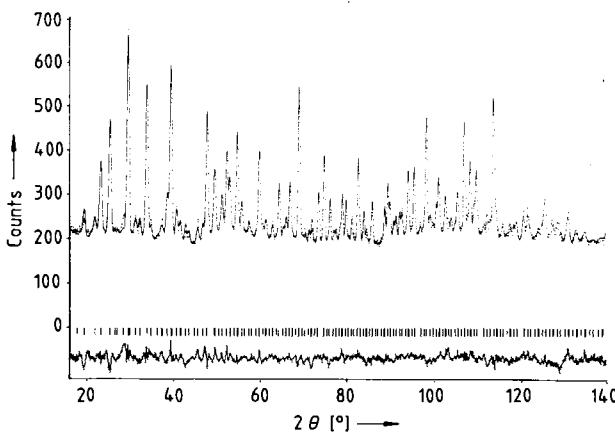


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramm von Yb-Faujasit mit *p*-Xylool. Punkte: Experiment, Obere Kurve: berechnetes Diagramm, Strichreihe: Reflexlagen. Untere Kurve: Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.

gleicht man die Gitterkonstanten von Na-Y (2485.36(3) pm^[8]), Yb-Y (2458.50(6) pm^[12]) und Yb-Y·9.4 C₈D₁₀ (2454.92(6) pm), so erkennt man, daß sich das Gitter zusammenzieht. Yb³⁺ ist oktaedrisch von drei Sauerstoffatomen des Gitters im Abstand von 239.2 pm und drei Wassermolekülen im Abstand von 236.3 (14) pm umgeben. Diese Wechselwirkung des Yb-Ions mit dem Gerüst bewirkt eine Verlängerung der Si—O(3)-Bindung im Gerüst von 166.6(4) pm in Na-Y auf 168.0(7) pm im Yb-Y. Durch Chemisorption von C₈D₁₀ wird diese Bindung auf 171.31(8) pm aufgeweitet. Die Si—O(4)-Bindung, deren Sauerstoff nicht an die Kationen gebunden ist, verkürzt sich hingegen von 164.8(4) pm in Na-Y über 157.5(7) pm auf 156.6(8) pm in Yb-Y-C₈D₁₀. Die Lage der *p*-Xylol-Moleküle wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und unter Einbeziehung struktureller Randbedingungen („Chemical Constraints“) für die Geometrie des adsorbierten Moleküls nach Waser^[16] verfeinert. Pro Superkäfig existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen, die jeweils viermal vorhanden sind (Abb. 2). Die Anordnung der Moleküle erfolgt senkrecht zur

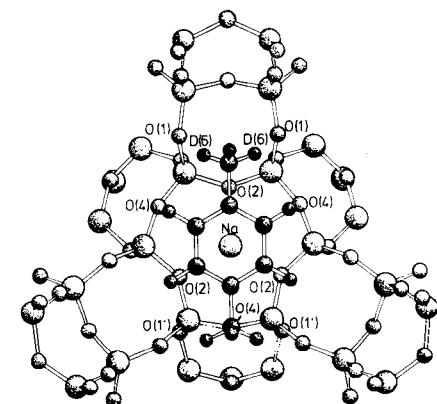
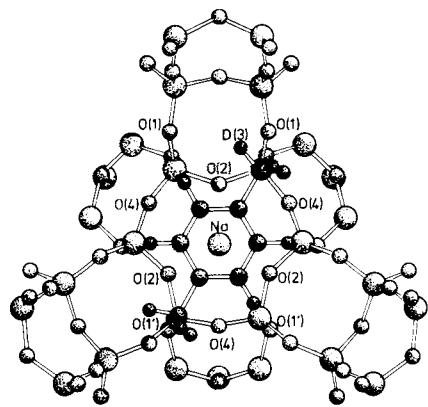


Abb. 2. Lage des *p*-Xylol-Moleküls im Superkäfig des Yb-Faujasits. Durch Drehung des Moleküls um 60° und 120° erhält man die weiteren, symmetriequivalenten Lagen. Das Molekül tritt (statistisch verteilt) in allen drei Positionen auf. Oben: Position A, unten: Position B.

dreizähligen Achse. Bei acht Superkäfigen pro Zelle erhält man bei voller Besetzung 32 Moleküle pro Lage in der Elementarzelle. Eine derartige, volle Besetzung ist aber aus sterischen Gründen nicht möglich. In Position A befinden sich im Mittel zwei Moleküle, in Position B 7.4. Dies entspricht einer durchschnittlichen Besetzung von 1.175 Molekülen *p*-Xylol pro Superkäfig, verteilt auf die acht kristallographischen Positionen. Befindet sich mehr als ein Molekül auf einer äquivalenten Position im Käfig, so bilden die Molekül-

ebenen einen Winkel von 59.4°. Der kürzeste C-C-Abstand der Methylgruppen zweier Moleküle beträgt 360(10) pm. Die Ringebenen in den beiden Positionen A und B sind um 30° gegeneinander verdreht. Das Deuteriumatom D(3) der Methylgruppe in Position A hat einen Abstand von 273(6) pm zum Sauerstoff O(1) und von 273(6) pm zu O(4). Das Deuteriumatom D(6) der Methylgruppe im *p*-Xylol der Position B hat einen kleinen Abstand von 270(6) pm zu O(1)' und in *para*-Stellung dazu einen großen Abstand von 301(6) pm. Diese Abstände deuten auf eine Wechselwirkung der Methylgruppe des *p*-Xylols mit dem Gerüst hin.

Der Schwerpunkt des aromatischen Rings in Position A hat einen Abstand von 255(5) pm zu Na⁺; beim Molekül in Position B ist der gleiche Abstand mit 241(5) pm deutlich kleiner. Ähnlich kleine Abstände beobachten Fitch et al.^[8] im Na-Y·C₆D₆. Sie fanden einen Abstand von 270(1) pm bei niedriger Belegung und von 264(1) pm bei hoher Belegung. Sie interpretieren ihre Ergebnisse als eine Folge der Clusterbildung benachbarter Arenenmoleküle; eine homogene Verteilung der Moleküle auf die Superkäfige findet nicht statt. Dies deckt sich auch mit Kleinwinkelmessungen^[17], die zeigen, daß bei Belegungen von mehr als einem Molekül pro Superkäfig der Clusterbildung gegenüber der homogenen Verteilung der Vorzug gegeben wird. Auch ²H-NMR-Untersuchungen von Zibrowius et al.^[18] an chemisorbiertem Benzol in Y-Zeolith liefern Hinweise auf starke intermolekulare Wechselwirkungen der chemisorbierten Moleküle und auf eine mögliche Wechselwirkung der π-Elektronen der Benzolringe mit den Na-Ionen.

Eingegangen am 31. Oktober 1988,
veränderte Fassung am 24. Februar 1989 [Z 3032]

CAS-Registry-Nummern:
Yb, 7440-64-4; C₈D₁₀, 41051-88-1; *p*-Xylol, 106-42-3.

- [1] J. A. Rabo, M. L. Poutsma, *ACS Monogr. (Molecular Sieve Zeolites I)* 101 (1970) 209.
- [2] P. E. Eberly, L. N. Kimberlin, *ACS Monogr. (Molecular Sieve Zeolites I)* 101 (1970) 283.
- [3] J. W. Ward, *J. Catal.* 13 (1969) 321.
- [4] F. Gajewski, B. Sulikowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 9 (1978) 395.
- [5] B. Sulikowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 215.
- [6] S. Yashonath, J. M. Thomas, A. K. Nowak, A. K. Cheetham, *Nature (London)* 331 (1988) 601; M. Mabilia, R. A. Pearlstein, A. J. Hopfinger, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7960; S. Ramdas, J. M. Thomas, P. W. Bettebridge, A. K. Cheetham, E. K. Davies, *Angew. Chem.* 96 (1984) 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 671; J. M. Thomas, *ibid.* 100 (1988) 1735 bzw. 27 (1988) 1673.
- [7] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [8] A. N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1311.
- [9] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, A. K. Nowak, *Nature (London)* 318 (1985) 611.
- [10] A. W. Hewat, I. Bailey, *Nucl. Instrum. Methods* 137 (1976) 463.
- [11] Die Probe wurde unter He in einen mit einem Indiumdraht abgedichten zylinderförmigen Vanadiumbehälter mit 16 mm Durchmesser gefüllt. Das Diagramm wurde bei 5 K mit einer Wellenlänge von 190.51 pm im 2θ-Bereich von 6°–156° in Schritten von 0.05° gemessen. Rietveld-Verfeinerungen^[13] in der Raumgruppe *Fd*₃*m* führten zu folgenden Gütefaktoren: $R(wp) = \sqrt{\sigma [w(y_{\text{beob}} - y_{\text{ber}})^2]/\sigma [wy_{\text{beob}}]^2} = 0.115$ bei einem $R(\exp) = \sqrt{[N - P + c]/\sigma [w \cdot y_{\text{beob}}]^2} = 0.068$ und $R(I) = (\sigma [\text{Mod}(I_{\text{beob}} - I_{\text{ber}})/\sigma \cdot IY_{\text{beob}}]) = 0.073$. Die Positionen der Kohlenstoffatome des *p*-Xylols wurden Differenz-Fourier-Karten entnommen. Deuteriumpositionen wurden zuerst berechnet und anschließend mittels „Chemical Constraints“^[16] verfeinert. Der Bereich bis 16° in 2θ wurde von der Verfeinerung ausgeschlossen, da die ersten vier Bragg-Reflexe bedingt durch die endliche Detektoröffnung eine Asymmetrie aufweisen, die mit dem zugrundeliegenden Gauß-Profil nicht anpaßbar ist.
- [12] M. Czjzek, H. Fueß, T. Vogt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] J. K. Cockcroft, unveröffentlichtes Rietveld-Programm.
- [14] P. Gallezot, B. Imelik, *J. Chem. Phys. Physicochim. Biol.* 68 (1971) 34.
- [15] J. M. Bennet, J. V. Smith, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 865.
- [16] J. Waser, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 1091.
- [17] A. J. Renouprez, H. Jobic, R. C. Oberthür, *Zeolites* 5 (1985) 222.
- [18] B. Zibrowius, J. Caro, H. Pfeifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84 (1988) 2347.