

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [3] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [4] a) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 599; b) M. I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1780.
- [5] Eine wichtige Arbeitshypothese der Polyoxometallatchemie lautet, daß in MO_6 -Oktaedern Metallatome mit drei oder mehr terminalen Sauerstoffatomen im allgemeinen nicht auftreten. Zu dieser „Lipscomb-Regel“ siehe: W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.
- [6] Kristalldaten von **1**: $P\bar{3}$, $a = 1432.8(2)$, $c = 1829.8(3)$ pm, $V = 3253(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 2.78$ g cm⁻³, $T = 188$ K, $R = 0.083$ für 4533 unabhängige Reflexe ($F > 4.0\sigma(F)$). – Kristalldaten von **2**: $P\bar{1}$, $a = 1282.0(4)$, $b = 1380.3(4)$, $c = 1531.5(5)$ pm, $\alpha = 83.46(2)$, $\beta = 77.37(2)$, $\gamma = 68.92(2)^\circ$, $V = 2466(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ver.}} = 3.32$ g cm⁻³, $T = 294$ K, $R = 0.067$ für 6614 unabhängige Reflexe ($F > 4.0\sigma(F)$). Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59227 angefordert werden. Das Clusteranion **2a** konnte auch als Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2(\text{AsOH})_6(\text{MoO}_3)_2(\text{O}_2\text{Mo-O-MoO}_2)_2(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ **4** isoliert werden.
- [7] Berechnete Bindungswertsummen (nach I. D. Brown in *Structure and Bondings in Crystals*, Vol. II (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**): **1a**: As 3.0, Mo ($\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheit) 5.5, Mo ($\{\text{MoO}_3\}^0$ -Gruppen) 5.8, O (As-O-H) 1.0; **2a**: As 3.0, Mo ($\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheit) 5.6, Mo ($\{\text{MoO}_3\}^0$ -Gruppen) 5.9, Mo ($\{\text{O}_2\text{Mo-O-MoO}_2\}$ -Gruppen) 5.85, O (As-O-H) 1.0.
- [8] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 88.
- [9] Eine genaue Untersuchung der Struktur eines Kristallindivduums von **1** ergab folgende Fehlordnung: Man erhält ein als ca. 1/10 As „verfeinerbares“ Elektrodendichtemaximum zwischen den Sauerstoffatomen der sich gegenüberliegenden $\{\text{AsOH}\}^{2+}$ - und $\{\text{MoO}_3\}^0$ -Gruppen innerhalb einer Doppelschicht. Dies läßt sich so interpretieren, daß im statistischen Mittel etwa jede zehnte der oben beschriebenen $\text{As}^{\text{III}}\text{-O-H} \cdots \text{O} = \text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ -Wasserstoffbrücken durch eine kovalente $\text{As}^{\text{III}}\text{-O-As}(\text{OH})_{\text{term}}\text{-O-Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ -Brücke ersetzt ist. Diese entsprechen den $\text{As}^{\text{III}}\text{-O-As}(\text{OH})_{\text{term}}\text{-O-Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ -Brücken in **3**; lediglich die relative Lage der hierdurch verknüpften $\{\text{AsOH}\}_3(\text{MoO}_3)_3(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})_3^{7-}$ -Einheiten unterscheidet sich. Auch das Sauerstoffatom der an dieses zusätzliche Arsenatom gebundenen terminalen $(\text{OH})_{\text{term}}$ -Gruppe konnte (vorliegende Fehlordnung: mit Kristallwassermolekülen und Kaliumatomen) lokalisiert werden. Die angesprochene Fehlordnung ist in verschiedenen Kristallen von **1** unterschiedlich ausgeprägt oder gar nicht mehr vorhanden. (Wir haben Röntgenstrukturanalysen an mehreren Einkristallen von **1** durchgeführt!)

Synthese chiraler 1,1'-Iminodicarbonsäure-Derivate aus α -Aminosäuren, Aldehyden, Isocyaniden und Alkoholen durch eine diastereoselektive Fünfzentren-Vierkomponenten-Reaktion

Anton Demharter, Werner Hörl, Eberhardt Herdtweck und Ivar Ugi*

Professor Paul von Ragué Schleyer gewidmet

Chemische Verbindungen werden meist über mehrere Reaktionsstufen synthetisiert. Dabei müssen die jeweiligen Zwischenprodukte abgetrennt und gereinigt werden, um sie in den nächsten Stufen als Edukte einsetzen zu können. Die Gesamtausbeute einer solchen iterativen Synthese fällt mit der Zahl der Syntheseschritte stark ab. Viele Zielverbindungen lassen sich jedoch auch durch Mehrkomponentenreaktionen (MCRs)^[1] im Ein-

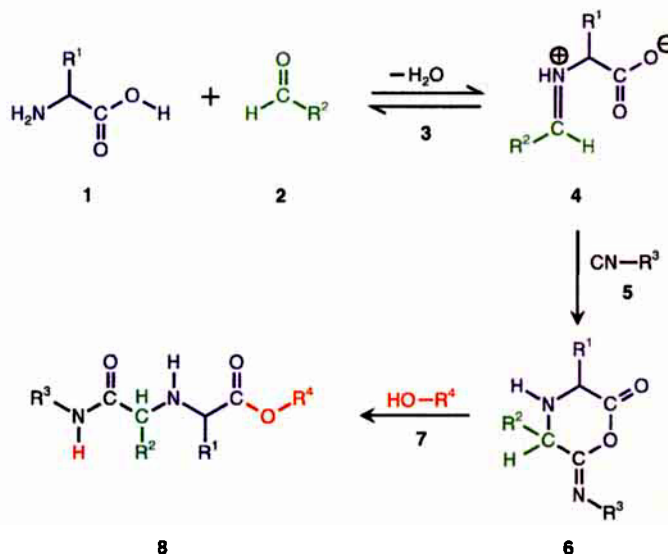
topfverfahren meist sehr viel rascher und in weitaus höheren Ausbeuten herstellen.

Erst 1958, kurz nachdem die Substanzklasse der Isocyanide leicht zugänglich geworden war, wurde die Vierkomponentenreaktion (U-4CR) entdeckt und danach allmählich ihre große Variationsbreite erkannt^[2].

Eine besonders effektive Variante der U-4CR ist die Fünfzentren-Vierkomponenten-Reaktion (U-5C-4CR). Außer durch sehr hohe Ausbeuten, von meist über 95 %, und eine vorzügliche Stereoselektivität ($de \approx 80\%$) zeichnet sie sich besonders durch geringen präparativen Aufwand aus.

Statt der Amin- und Säurekomponenten der U-4CR wird bei der U-5C-4CR eine α -Aminosäure als difunktionelles Edukt eingesetzt. Diese reagiert mit jeweils einem Äquivalent Aldehyd und Isocyanid sowie dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol in 1–2 Tagen nahezu quantitativ zu Iminodicarbonsäurederivaten. Iminodicarbonsäure und ihre Derivate sind eine interessante und gut untersuchte Naturstoffklasse. So konnten aus einer Reihe giftiger Pilze Iminodicarbonsäurederivate isoliert werden^[3]. Opine^[4], wie Octopine und Nepaline, die aus *Crown-gall*-Tumoren isoliert werden können, gehören ebenfalls dieser Substanzklasse an. Iminodicarbonsäurederivate sind außerdem als ACE-Hemmer von pharmazeutischem Interesse^[5]. Die U-5C-4CR eröffnet durch ihre einfache präparative Handhabung und die sehr gute Ausbeute einen bequemen Zugang zu dieser pharmazeutisch interessanten Substanzklasse.

Der postulierte Ablauf der U-5C-4CR ist in Schema 1 dargestellt^[6]. Zunächst kondensiert die Aminofunktion der α -Amino-

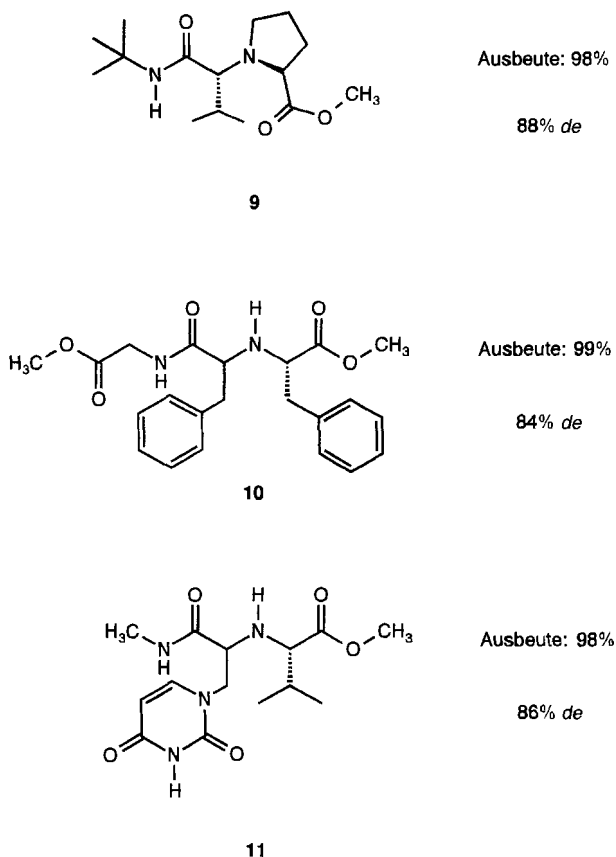


Schema 1. Postulierter Ablauf der U-5C-4CR.

nosäure **1** mit der Aldehydkomponente **2** unter Wasserabspaltung (**3**) zum entsprechenden Imin **4**. Unter Insertion und α -Addition eines Isocyanids **5** bildet sich das *O*-Acylamid **6**, welches in manchen Fällen isoliert werden kann. Durch nucleophilen Angriff der vierten Komponente, des Alkohols **7** (fünftes reagierendes Zentrum), am Carboxy-Kohlenstoffatom und anschließende Umlagerung entsteht das U-5C-4CR-Produkt das Iminodicarbonsäurederivat **8**. In diesem ist die Säurefunktion der ursprünglich eingesetzten α -Aminosäure mit dem Alkohol verestert. Aus dem Isocyanid ist, in Analogie zum Ablauf bei der U-4CR, ein sekundäres Amid entstanden, und aus dem ehemaligen Carbonyl-Kohlenstoffatom des Aldehyds wurde ein neues Stereozentrum, dessen bevorzugte absolute Konfiguration durch die eingesetzte chirale Aminosäure induziert wird. Aus

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dr. A. Demharter, Dipl.-Chem. W. Hörl
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3290
Dr. E. Herdtweck
Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Technischen Universität München

der Vielzahl der bereits synthetisierten U-5C-4CR-Produkte zeigt Schema 2 drei Verbindungen stellvertretend; ihre Charakterisierung ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **9** (Abb. 1) gezeigt werden konnte, hat das neu aufgebaute Stereozentrum, in Übereinstimmung



Schema 2. Ausgewählte Beispiele von U-5C-4CR-Produkten.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **9–11**.

<p>9: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (d, 3 H, J = 6.7 Hz, CH₃CH), 1.02 (d, 3 H, J = 6.7 Hz, CH₃CH), 1.36 (s, 9 H, (CH₃)₃C), 1.80 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1.95, 2.05 (m, je 1 H, CHCH₂CH₂), 2.05 (m, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.72 (d, 1 H, J = 7.7 Hz, CHCH(CH₃)₂), 3.05, 2.95 (m, je 1 H, NCH₂CH₂), 3.55 (dd, 1 H, J = 5.2, J' = 8.5 Hz, CHCH₂CH₂), 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 5.98 (s, 1 H, CONH); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃): δ = 18.9 (CH(CH₃)₂), 20.3 (CH(CH₃)₂), 23.3 (CHCH₂CH₂), 28.8 ((CH₃)₃C), 28.8 (CH(CH₃)₂), 29.7 (CHCH₂CH₂), 48.6 (NCH₂CH₂), 51.1 ((CH₃)₃C), 51.7 (OCH₃), 62.1 (CHCH₂CH₂), 71.7 (CHCH(CH₃)₂), 170.5 (CONH), 175.2 (COO); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 284 (7) [M⁺], 184 (100); korrekte Elementaranalyse</p>
<p>10: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 2.73 (m, 2 H, CHCH₂), 2.70 (m, 1 H, CHCH₂), 3.07 (dd, 1 H, J = 4.0, J' = 13.8 Hz, CHCH₂), 3.45 (m, 2 H, CHCO), 3.65 (s, 3 H, CH₃), 3.59 (s, 3 H, CH₃), 3.70 (s, 1 H, CHNHCH), 4.03, 3.92 (dd, je 1 H, J = 5.7, J' = 18.0 Hz, NHCH₂), 6.81 (m, 1 H, arom.), 6.98 (m, 1 H, arom.), 7.1–7.3 (m, 8 H, arom.), 7.93 (t, 1 H, J = 5.7 Hz, NHCH₂); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃): δ = 38.2 (CHCH₂), 38.9 (CHCH₂), 40.9 (NHCH₂), 52.0 (CH₃), 52.1 (CH₃), 61.8 (CHCO), 62.6 (CHCO), 126.7, 126.9, 128.3, 129.0, 129.3, 129.7 (arom.), 170.3 (CONH), 173.7 (CH₂CO), 174.2 (CHCOO); GC-MS (CI): m/z (%): 399 (100); korrekte Elementaranalyse</p>
<p>11: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (d, 3 H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.89 (d, 3 H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.96 (m, 1 H, J = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 2.80 (d, 3 H, J = 4.5 Hz, NHCH₃), 3.04 (d, 1 H, J = 5.5 Hz, NHCHCH), 3.41 (t, 1 H, J = 4.8 Hz, CHCH₂), 3.69 (s, 3 H, OCH₃), 4.11 (dd, 2 H, J = 4.8, J' = 4.4 Hz, CH₂), 5.67 (d, 1 H, J = 7.7 Hz, NCHCHCO), 7.42 (d, 1 H, J = 7.7 Hz, NCHCHCO), 7.58 (q, 1 H, J = 4.9 Hz, CONHCH₃), 10.4 (br., 1 H, CONHCO); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃): δ = 18.0 (CH(CH₃)₂), 19.0 (CH(CH₃)₂), 26.1 (NHCH₃), 31.4 (CHCH₂), 51.2 (CH₂), 51.7 (OCH₃), 61.3 (CHCH₂), 67.2 (NHCHCH), 101.5 (NCHCHCO), 146.3 (NCHCHCO), 151.8, 164.2 (CONHCO), 172.0 (COO), 174.9 (CONH); GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%): 326 (3) [M⁺], 268 (100), 267 (17), 208 (56), 201 (55); korrekte Elementaranalyse</p>

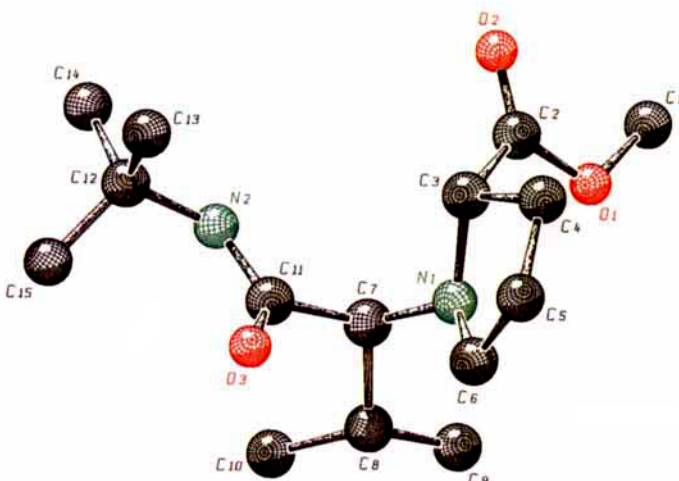


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall (SCHAKAL). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für Molekül A [B]: N1–C3 147.0(2) [145.6(2)], C2–C3 149.0(3) [154.1(2)], C4–C3 157.8(3) [153.1(3)], N1–C7 144.6(2) [145.0(2)], C7–C8 155.0(2) [154.2(2)], C7–C11 153.5(2) [153.2(2)], N1–C3–C2 114.4(2) [112.1(2)], N1–C3–C4 102.8(2) [103.4(2)], C2–C3–C4 110.0(2) [109.8(2)], N1–C7–C8 111.6(1) [111.6(1)], N1–C7–C11 112.5(1) [111.5(2)], C8–C7–C11 112.2(1) [111.1(1)].

mit dem postulierten Reaktionsverlauf, die gleiche absolute Konfiguration (*S*) wie die eingesetzte Aminosäure. Die absolute Konfiguration am neu aufgebauten Stereozentrum C7 läßt sich über die während der Reaktion unverändert gebliebene Konfiguration S am zweiten Stereozentrum, C3, eindeutig festlegen. Im Kristallverband sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle A und B über zwei schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren assoziiert (N2A–H2A···O2B: 297 pm und 174°; N2B–H2B···O2A: 305 pm und 170°). Die beiden Moleküle unterscheiden sich in ihrer Geometrie nur geringfügig^[7].

Wie weitere Untersuchungen^[8] gezeigt haben, läßt sich der Diastereomerenüberschuß durch Temperaturführung und den Einsatz von Metallkatalysatoren sehr gut steuern. Neben Alkoholen lassen sich auch andere Substanzklassen wie Amine und Thiole als Nucleophile in der U-5C-4CR einsetzen. Diese Reaktion ist darüber hinaus, wie auch andere Mehrkomponentenreaktionen, bestens geeignet^[9], kombinatorische Molekülbibliotheken zu generieren. Diese Erkenntnisse stützen unsere Ansicht, daß den Mehrkomponentenreaktionen im allgemeinen, der U-4CR aber im speziellen, in naher Zukunft eine bedeutende Rolle in der Forschung, Entwicklung und Anwendung zukommen wird.

Experimentelles

10 mmol der α-Aminosäure werden in 100 mL Methanol vorgelegt und auf –30 °C gekühlt. Nacheinander werden je 10 mmol Aldehyd und Isocyanid, jeweils in 5 mL Methanol gelöst, zugegeben. Nach 3 h läßt man auf Raumtemperatur kommen. Nach beendeter Reaktion (Bildung einer klaren Lösung (3 h–2 d)) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt ist nahezu nebenproduktfrei; eventuell vorhandene geringe Mengen an Edukten werden durch Waschen der ethischen Lösung mit Wasser entfernt. – Die Diastereomerenmischungen sind zähe Öle oder klebrige Feststoffe. Die Diastereomerenentrennung erfolgt durch Flash-Chromatographie.

Eingegangen am 25. Januar,
veränderte Fassung am 17. Mai 1995 [Z 7659]

Stichworte: Eintopfreaktionen · Iminodicarbonsäuren · Isocyanide · Mehrkomponentenreaktionen

- I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *Endeavour* **1994**, 18, 115; *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 38, 430.
- G. Gokel, G. Lüdke, I. Ugi in *Isonitrile Chemistry* (Hrsg.: I. Ugi), Academic Press, New York, **1971**, S. 145; I. Ugi, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 386; I. Ugi, S. Lobberger, R. Karl in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1083–1109.

- [3] S. Fushiya, S. Yamada, M. Matsuda, S. Nozoe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8201–8204.
- [4] J. Tempe, *Chem. Biochem. Amino Acids Pept. Proteins* **1993**, 7, 134; P. Guyon, M.-D. Chilton, A. Petit, J. Tempe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, 77, 2693; J. L. Firmin, G. R. Fenwick, *Nature* **1978**, 276, 842; W. S. Chilton, E. Hood, K. L. Rinehart, M.-D. Chilton, *Phytochemistry* **1985**, 24, 2945.
- [5] C. J. Blankley, J. S. Kaltenbronn, D. E. DeJohn, A. Werner, L. R. Bennett, G. Bobowski, U. Krolls, D. R. Johnson, W. M. Pearlman, M. L. Hoeffle, A. D. Essenburg, D. M. Cohen, H. R. Kaplan, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 992; M. Vincent, G. Rémond, B. Portevin, B. Serkiz, M. Laubie, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1677; A. Patchett, E. Harris, E. W. Tristram, M. J. Wyvrat, M. T. Wu, D. Taub, E. R. Peterson, T. J. Ikeler, J. ten Broeke, L. G. Payne, D. L. Ondeyka, E. D. Thorsett, W. J. Greenlee, N. S. Lohr, R. D. Hoffsommer, H. Joshua, W. V. Ruyle, J. W. Rothrock, S. D. Aster, A. L. Maycock, F. M. Robinson, R. Hirschmann, C. S. Sweet, E. H. Ulm, D. M. Gross, T. C. Vassil, C. A. Stone, *Nature* **1980**, 288, 280; R. Bicknell, B. Holmquist, F. S. Lee, M. T. Martin, J. F. Riordan, *Biochemistry* **1987**, 26, 7291; J. Krapcho, C. Türk, D. W. Cushman, J. R. Powell, J. M. DeForrest, E. R. Spitzmiller, D. S. Karanewsky, M. Duggan, G. Rovnyak, J. Schwartz, S. Natarajan, J. D. Godfrey, D. E. Royono, R. Neubeck, K. S. Atwal, E. W. Petrillo, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1148; K. Hayashi, K. Nunami, J. Kato, N. Yoneda, M. Kubo, T. Ochiai, R. Ishida, *ibid.* **1989**, 32, 289.
- [6] A. Demharter, Dissertation, Technische Universität München, **1992**.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **9**: $C_{15}H_{25}N_2O_3$, $M_r = 284.4$; monoklin, $P2_1$ (Nr. 4); $a = 984.4(1)$, $b = 1000.9(1)$, $c = 1836.1(1)$ pm, $\beta = 104.57(1)^\circ$ (25 Reflexe bei hohen Beugungswinkeln, $2\theta_{\min/\max} = 79.8/95.7$); $V = 1751.106$ pm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.079$ g cm⁻³; $F(000) = 624$; CAD4, $Cu_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 154.184$ pm; $\mu = 5.7$ cm⁻¹; $\theta/2\theta$ -Scan, $1.0 < \theta < 70.0$; $t_{\text{max}} = 90$ s. Bei $T = (293 \pm 1)$ K wurden 4621 Intensitäten gesammelt. Nach LP-Korrektur und der Korrektur einer geringfügigen Zersetzung (106.5 h, -7.7%) verblieben nach Mittelung 3945 unabhängige Reflexe. Strukturlösung durch Direkte Methoden, alle Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstofflagen sind in idealisierter Geometrie berechnet und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.063$ und $R_w = 0.062$ für alle Reflexe ($I > 0.0$) und für 361 Variable. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese blieb ohne Auffälligkeiten ($e_{\min/\max} = +0.25/-0.24$ e Å⁻³). Die Zuordnung der absoluten Konfiguration an C7 erfolgte über die bekannte Konfiguration an C3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] W. Hörl, I. Ugi, noch unveröffentlicht.
- [9] „Formale Unterstützung bei Multikomponentenreaktionen – Automation der Synthesechemie“: I. Ugi, A. Dömling, B. Gruber, M. Heilingbrunner, C. Heiß, W. Hörl in *Software-Entwicklung in der Chemie 9* (Hrsg.: R. Moll), Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt, **1995**; I. Ugi, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **1995**, 44, 237.

Struktur und Dynamik von Methanol in einem Zeolithen**

Ernst Nusterer, Peter E. Blöchl* und Karlheinz Schwarz*

Die petrochemische Industrie ist heute sowohl zur Benzinverbesserung als auch zur Produktion von Feinchemikalien sehr stark von Zeolithkatalysatoren abhängig. Mehr als 80% des

[*] Dr. P. E. Blöchl
IBM Research Division
Forschungslaboratorium Zürich
CH-8803 Rüschlikon (Schweiz)
Telefax: Int. +1/724 0809
E-mail: blo@zurich.ibm.com
Prof. Dr. K. Schwarz, E. Nusterer
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/158
A-1060 Wien (Österreich)
Telefax: Int. +1/586 8937
E-mail: kschwarz@email.tuwien.ac.at

[**] Wir bedanken uns beim IBM-T.-J.-Watson-Forschungszentrum für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit auf SP-Rechnern, die für diese Untersuchung verwendet wurden. Für interessante Diskussionen danken wir sowohl Dr. G. Eder-Mirth, die uns ihre noch unpublizierten Spektren überlassen hat, als auch Dr. A. Kogelbauer. Diese Arbeit wurde gefördert vom Schweizerischen Bundesamt für Bildung und Wissenschaft und vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF-Projekte 9213 und 10842).

heute produzierten Benzins war zumindest einmal während des Produktionsprozesses in Kontakt mit Zeolithen. Darüber hinaus werden diese als Katalysatoren in der industriellen Erzeugung von Benzin aus Methanol genutzt, einem Verfahren, mit dem zum Beispiel in Neuseeland 30% des Treibstoffs hergestellt werden. Zeolithe sind Aluminiumsilicate, die große Hohlräume (Käfige) aufweisen, die durch Kanäle miteinander verbunden sind. Nur Moleküle mit bestimmten geometrischen Eigenschaften können durch diese Poren in den Kristall eindringen. Saure Zentren, die über die ganze innere Oberfläche verteilt sind, aktivieren chemische Bindungen und sind die Ursache für die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe. Diese sauren Zentren sind gewöhnlich AlOH-Gruppen, die SiO-Einheiten im Kristallgitter ersetzen. Die Wechselwirkung von Molekülen wie Methanol mit diesen sauren Zentren ist kaum verstanden, obwohl sie der Schlüssel für das Verständnis der katalytischen Funktion vieler Zeolithe wäre.

Die unmittelbarsten experimentellen Hinweise für den Mechanismus auf molekularer Ebene kommen von der IR-Spektroskopie^[1,2]. Die Interpretation der gemessenen IR-Spektren^[2–4] ist jedoch noch immer umstritten. Vorschläge reichen von der Annahme, daß eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen Methanol und dem sauren Zentrum gebildet werde, bis zur Hypothese, daß Methanol in Zeolithen vollkommen protoniert sei. Der beste Weg, um die gemessenen IR-Spektren mit der zugrundeliegenden atomaren Struktur in Verbindung bringen zu können, wäre der Vergleich der experimentellen Befunde mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen. Jedoch konnte bis heute keine Übereinstimmung zwischen berechneten^[5–8] und gemessenen IR-Spektren erzielt werden. Die größte Schwäche der bisher vorliegenden quantenchemischen Rechnungen war die Beschränkung auf kleine Zeolithfragmente.

Aus diesem Grund führten wir nun dynamische ab-initio-Elektronenstrukturberechnungen durch, um die Struktur und das Schwingungsspektrum von Methanol in einem Sodalith (Abb. 1) zu untersuchen. Wir diskutieren hier die Wechselwirkung eines periodischen Zeolithkristalles mit adsorbiertem Methanol bei endlichen Temperaturen. Dabei bestimmen wir die Adsorptionsstrukturen und ermitteln das Schwingungsspektrum, das sich direkt mit experimentellen IR-Spektren vergleichen läßt.

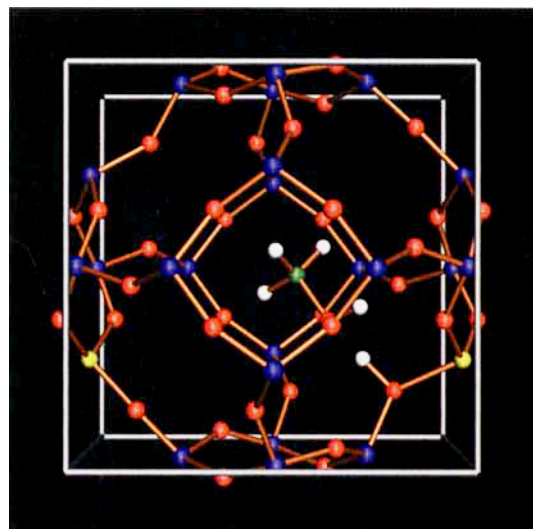


Abb. 1. Die Elementarzelle aus siliciumreichem Sodalith (Si = blau, O = rot, Al = gelb, H = weiß), die bei der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde, ist innerhalb des Würfels (silber) zu sehen. Um den Sodalithkäfig zu ergänzen, sind auch die periodischen Abbilder jener Atome gezeigt, die an den Grenzflächen der Elementarzelle liegen.