

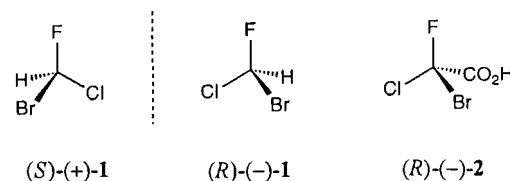
- [9] S. Rudolph-Böhner, F. Siedler, L. Moroder, *Peptides 1994* (Hrsg.: H. L. S. Maia), ESCOM, Leiden, 1995, S. 578–579.
 [10] L. Moroder, D. Besse, H.-J. Musiol, S. Rudolph-Böhner, F. Siedler, *Biopolymers (Pept. Sci.)* 1996, 40, 207–234.
 [11] D. Besse, S. Pegoraro, T. Diercks, H. Kessler, L. Moroder, *Proc. 6th Akabori Conf.* (Hrsg.: Y. Shimonishi), Protein Research Foundation, Osaka, 1996, S. 24–29.
 [12] J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6825–6836.
 [13] D. P. Jones, *Methods Enzymol.* 1995, 252, 3–13.
 [14] R. Singh, L. Kats, *Anal. Biochem.* 1995, 232, 86–91.

Die absolute Konfiguration von Bromchlorfluormethan aus experimentellen und mit ab-initio-Methoden berechneten Daten des optisch-aktiven Raman-Effekts**

Jeanne Costante, Lutz Hecht, Prasad L. Polavarapu,*
 André Collet* und Laurence D. Barron*

Bromchlorfluormethan **1** ist eines der einfachsten möglichen Beispiele für das Konzept des asymmetrischen Kohlenstoffatoms von Le Bel und van't Hoff und seit seiner ersten Synthese durch Swarts vor über hundert Jahren^[1] wurde wiederholt versucht, es in seine Enantiomere zu trennen und deren Drehwerte zu messen. Diese Anstrengungen gipfelten 1985 in der ersten analytischen Trennung^[2] einer geringfügig enantiomerenangereicherten Probe, die von Wilen et al.^[3] erhalten worden war, so daß eine maximale spezifische Drehung (d.h. die Drehung durch das reine Enantiomer) von $[\alpha]_D^{25} = \pm 1.6$ (in Substanz, $\rho = 1.91 \text{ kg dm}^{-3}$) geschätzt werden konnte.^[4] Inzwischen wurden über die absolute Konfiguration von **1** viele Vermutungen angestellt. Die einfache empirische Regel von Brewster,^[5] die auf den Atompolarisierbarkeiten basiert, sagt die (S)-(+)-Konfiguration voraus, wobei angenommen wird, daß die Reihenfolge der Polarisierbarkeiten $H > F$ ist.^[6] Die gleiche Voraussage wurde von Applequist unter Verwendung eines Atom-Dipol-Wechselwirkungsmodells gemacht;^[7] in diesem Modell ist jedoch die Reihenfolge der Polarisierbarkeiten umgekehrt: $F > H$. In Anbetracht seiner einfachen Struktur ist Bromchlorfluormethan lange als ideales Objekt für Untersuchungen zur schwingungsspektroskopischen optischen Aktivität (IR- und Raman-Effekt) angesehen worden, und mit semiempirischen Verfahren wurden sowohl sein Schwingungs-CD-Spektrum (vibrational circular dichroism = VCD)^[8,9] als auch sein optisch-aktiver Raman-Effekt (Raman optical activity =

ROA)^[9–11] berechnet; aber diese Berechnungen konnten wegen des Mangels an ausreichend enantiomerenangereicherten Proben nicht experimentell bestätigt werden. Geeignete Substanzproben sind vor kurzem zugänglich geworden, und wir berichten hier aus unserer Arbeit mit dem (–)-Enantiomer über das erste experimentelle ROA-Spektrum von **1** sowie eine ab-initio-Berechnung, die es uns ermöglicht hat, auf einer fundierten Basis die absoluten Konfigurationen von **1** als (S)-(+) und (R)-(–) zu bestimmen.



Diese Untersuchung wurde dank Arbeiten von Doyle und Vogl^[12] möglich, die berichtet hatten, daß enantiomerenangereicherte Strychninsalze der Bromchlorfluoressigsäure **2** leicht bei 120 °C in Ethylenglycol decarboxylieren und enantiomerenangereichertes **1** unter erstaunlicher Erhaltung der optischen Aktivität liefern. Die für die ROA-Messungen verwendete Probe von (–)-**1** wurde durch Decarboxylierung eines Strychninsalzes von (R)-(–)-**2** mit 51 % *de* erhalten (siehe *Experimentelles*). Ihr $[\alpha]_D^{25}$ -Wert war -0.64 ± 0.03 ($c = 6.5$ in Cyclohexan), und ihr *ee*-Wert wurde ¹H-NMR-spektroskopisch mit (+)-Cryptophan C als chiralem Verschiebungsreagens^[2] (Abb. 1) auf $(36 \pm 2)\%$ geschätzt. Daraus ergibt sich als extrapolierte maximale spezifische Drehung von **1** in Cyclohexan $[\alpha]_D^{25} = \pm (1.78 \pm 0.18)$, was mit dem oben genannten Wert von ± 1.6 für die reine Flüssigkeit übereinstimmt.

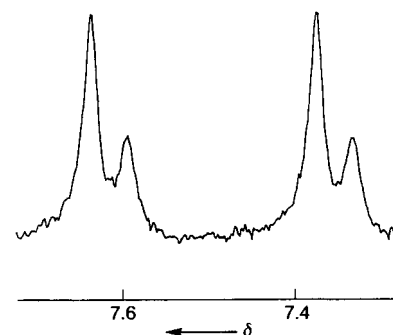


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum ($J_{H,F} = 52 \text{ Hz}$) der Probe von (–)-**1**, die in den ROA-Experimenten verwendet wurde, in Gegenwart von (+)-Cryptophan C. Das größte Doublet (tieffeldverschoben) stammt von (–)-**1**, das kleinere von (+)-**1**.

In ROA-Spektren wird die optische Aktivität einer Schwingung als die geringe Differenz gemessen, die zwischen den Intensitäten der Raman-Strahlung chiraler Moleküle bei rechts und links circular polarisierter einfallender Laserstrahlung auftritt.^[13–16] Dieses Prinzip ist seit über zwanzig Jahren bekannt,^[17] doch seine Anwendung war zunächst durch die geringe Empfindlichkeit und die langen Meßzeiten der damals gebräuchlichen ROA-Instrumente eingeschränkt. Dank Fortschritten in der Geräteentwicklung^[18] sind ROA-Messungen jetzt jedoch schnell und routinemäßig an einer Vielzahl von Proben möglich. Parallel dazu wurden ab-initio-Verfahren entwickelt, mit denen man das Vorzeichen und die Größe der ROA-

[*] Prof. Dr. L. D. Barron, Dr. L. Hecht
 Chemistry Department, The University, Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
 Telefax: Int. + 141/330-4888
 E-mail: laurence@chem.gla.ac.uk
 Prof. Dr. P. L. Polavarapu
 Department of Chemistry, Vanderbilt University
 Nashville, TN 37235 (USA)
 Telefax: Int. + 615/322-4936
 E-mail: polavapl@ctrvax.vanderbilt.edu
 Prof. Dr. A. Collet, Dr. J. Costante
 École Normale Supérieure de Lyon, Stéréochimie et Interactions Moléculaires (UMR CNRS 117)
 F-69364 Lyon Cedex 07 (Frankreich)
 Telefax: Int. + 472728483
 E-mail: andre.collet@stim.ens-lyon.fr

[**] Wir danken dem BBSRC und der NATO (Nr. 950763) für finanzielle Unterstützung und dem EPSRC für ein Forschungsstipendium für L. D. B., außerdem Dr. C. S. Ewig für Diskussionen über die für Brom geeigneten Basissätze und für das Überlassen der Basissätze, die in dieser Arbeit verwendet wurden, und dem Pittsburgh Supercomputer Center für Rechenzeit.

Intensität für jede Normalschwingung eines kleinen chiralen Moleküls berechnen kann.^[19, 20] Des weiteren wurde eine eich-invariante ab-initio-Näherung entwickelt,^[21] von der noch bessere Voraussagen erwartet werden.

Die depolarisierten Raman- und ROA-Spektren von flüssigem (–)-**1**, die in einer 90°-Streuordnung im Bereich 130–3130 cm^{–1} registriert wurden, sind zusammen mit den für das Isotopomer CHF³⁵Cl⁷⁹Br des (*R*)-Enantiomers berechneten Spektren in Abbildung 2 gezeigt. Der Ursprung der Feinstruk-

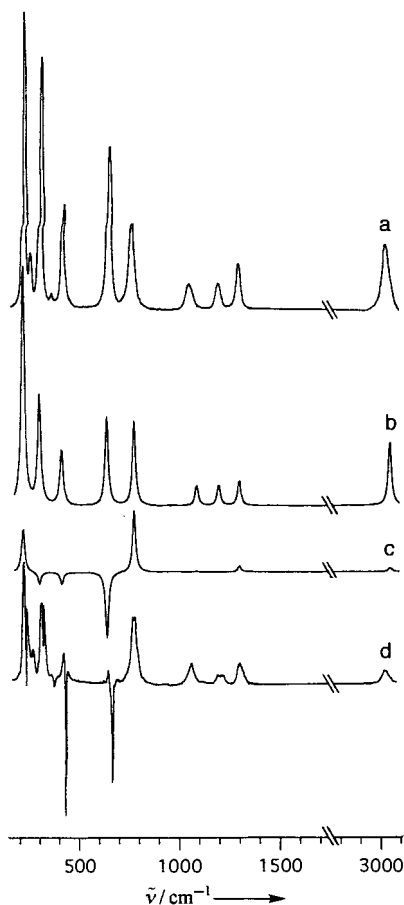


Abb. 2. Die experimentellen depolarisierten Raman- (Spektrum a, aufgetragen ist $I_z^R + I_z^L$) und ROA-Spektren (Spektrum d, aufgetragen ist $I_z^R - I_z^L$) von (–)-Bromchlorfluormethan zusammen mit den berechneten Spektren für das (*R*)-Enantiomer (Spektrum b bzw. c).

tur der ersten vier ROA-Banden (Spektrum d) ist unklar: Sie scheint weder ein experimentelles Artefakt noch direkt auf einen Isotopeneffekt zurückzuführen zu sein (Änderungen in den berechneten ROA-Spektren für die vier Isotopomere sind vernachlässigbar klein) und wird hier nicht weiter diskutiert. Der gezeigte Spektralbereich deckt alle 3*N* – 6 (= 9) Normalschwingungen ab, deren experimentelle und berechnete Daten in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die experimentell bestimmten Bandenpositionen stimmen gut mit denen der Literatur-Raman-Spektren der flüssigen Phase überein,^[22, 23] unterscheiden sich zum Teil aber deutlich von denen im Gasphasen-IR-Spektrum.^[24] Man kann erkennen, daß die Rechnungen das richtige Vorzeichen für sieben der neun ROA-Normalbanden vorher-sagen (oder für sieben von acht, wenn wir die berechnete Bande bei 1266 cm^{–1} vernachlässigen, deren ROA-Wert so dicht bei null liegt, daß das formal negative Vorzeichen keine Bedeutung hat), so daß wir mit einer gewissen Berechtigung behaupten können, daß die absolute Konfiguration des Überschüßenantio-

Tabelle 1. Raman- und ROA-Eigenschaften von CHFClBr [a].

Experiment $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_z \times 10^4$	Theorie (MP2/DZP) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_z \times 10^4$	Zuordnung
3022	+0.7	3209	+0.2	C-H-Streckschwingung
1305	+2.4	1372	+0.5	C-H-Biegeschwingung
1206	+2.8	1266	–0.0	C-H-Biegeschwingung
1062	+4.5	1151	+0.3	C-F-Streckschwingung
774	+5.1	822	+3.9	C-Cl-Streckschwingung
662	–5.9	678	–3.8	Inversionsbiege- + C-Br-Streckschwingung
427	–10.2	439	–0.6	Inversionsbiegeschwingung
315	+2.1	321	–0.3	asymmetrische Halogenbiegeschwingung
228	+1.9	233	+0.5	asymmetrische Halogenbiegeschwingung

[a] Experimentelle Daten vom (–)-Enantiomer (36% ee), berechnete vom CHF³⁵Cl⁷⁹Br-Isotopomer des reinen (*R*)-Enantiomers. $\Delta_z = (I_z^R - I_z^L)/(I_z^R + I_z^L)$ ist die dimensionslose Intensitätsdifferenz der depolarisierten ROA-Banden.

mers (*R*)-(–) ist. Interessanterweise sagten die auf den Modellen der Atom-Dipol-Wechselwirkung^[10] und der Bandenpolarisierbarkeit^[11] basierenden Rechnungen sechs beziehungsweise sieben Vorzeichen richtig voraus.

Unser Vertrauen in diese Zuordnung der absoluten Konfiguration wird durch eine ab-initio-Berechnung der spezifischen Drehung gestützt. Diese basiert auf der Rosenfeld-Gleichung für den Drehwinkel, der von der Spur des Elektrischen-Dipol(ED)/magnetischen-Dipol(MD)-Tensors der optischen Aktivität abhängt^[13] und automatisch als Teil der ROA-Berechnungen erhalten wird. Wir erhielten $[\alpha]_D^{25}$ des (*R*)-Enantiomers zu –8.0, das somit das richtige Vorzeichen hat und in der gleichen Größenordnung liegt wie die genannten experimentellen Werte. Die Einzelheiten zur ab-initio-Berechnung der spezifischen Drehung werden an anderer Stelle beschrieben werden.^[25]

Wir haben hier eine Bestimmung der absoluten Konfiguration von Bromchlorfluormethan als (*S*)-(+) und (*R*)-(–) sowohl durch Messung als auch durch ab-initio-Berechnung der ROA-Spektren und der optischen Drehung vorgestellt. Da die Decarboxylierung des (*R*)-(–)-**2**-Salzes somit (*R*)-(–)-**1** ergibt, muß die Reaktion unter Erhaltung der Konfiguration ablaufen. Diese Schlußfolgerung ist in Einklang mit der vor kurzem von Schurig et al.^[26] beschriebenen Beobachtung, daß bei der Decarboxylierung von (*R*)-(–)-1-Methoxytetrafluorpropansäure unter Erhaltung der Konfiguration der (–)-1,2,2,2-Tetrafluorethylmethylether entsteht.

Experimentelles

(–)-**1**: Bromchlorfluoressigsäure **2** wurde durch fraktionierende Kristallisation ihrer diastereomeren Strychninsalze, wie an anderer Stelle beschrieben [27], enantiomerenangereichert erhalten. Eine Fraktion (9.49 g, 17.9 mmol) des besser löslichen Salzes mit $[\alpha]_D^{25} = -123$ ($c = 1.2$ in CHCl₃), die (–)-**2** in ca. 51% ee enthielt, wurde durch 30 min Erwärmen auf 120 °C in 11 mL Ethylenglycol decarboxyliert. **1** wurde in zwei Kühlfallen gesammelt (–78 °C) und zum Schluß im Vakuum destilliert; Ausbeute: 1.34 g (51%) als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ (CHCl₃) = 7.24): $\delta = 7.59$ (d, $J_{\text{H,F}} = 52$ Hz); ¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃, δ (CFCl₃) = 0): $\delta = -82.1$ (d, $J_{\text{H,F}} = 52$ Hz). Diese Probe lieferte folgende $[\alpha]$ -Werte: $[\alpha]_D^{25} = -0.64$, $[\alpha]_D^{27.8} = -0.66$, $[\alpha]_D^{46} = -0.77$, $[\alpha]_D^{56} = -1.16$, $[\alpha]_D^{58} = -1.32$ ($c = 6.5$ in Cyclohexan, Fehler $\pm 5\%$). Der ee-Wert wurde durch Simulation des ¹H-NMR-Spektrums, das mit (+)-Cryptophan C als chiralem Verschiebungsreagens [2] erhalten wurde (Abb. 1), unter der Annahme von Lorentz-Peaks mit einer Breite von 4.3 und 5.3 Hz für das größere bzw. kleinere Dublett abgeschätzt.

ROA-Experimente: Die depolarisierten Raman- und ROA-Spektren wurden mit der neuesten Version unseres Glasgower Meßgeräts [18, 28] in einer 90°-Streuordnung aufgenommen. Es besteht aus einem f/4.1-Einfach-Spektrographen, der mit einem Mehrkanaldetektor in Form einer CCD-Kamera mit dünner Rückseite und einem holographischen Transmissionsfilter ausgerüstet ist, um die Rayleigh-Linie zu unterdrücken. Die ROA-Spektren wurden durch Synchronisieren der Spektrenaufnahme mit einem elektro-optischen Modulator gemessen, der die Polarisation des einfallenden Laserstrahls zwischen rechts und links circular polarisierten Zuständen in passender Geschwindigkeit schaltet. Die nicht computermanipulierten

Spektren wurden in Analog-Digital-Wandler-Einheiten in Form der Summe der circularen Intensitäten, $I_z^R + I_z^L$, für das eigentliche Raman-Spektrum und der Differenz der circularen Intensitäten $I_z^R - I_z^L$, für das ROA-Spektrum dargestellt. I_z^R und I_z^L bedeuten dabei die Intensitäten der Raman-Streuung bei rechts bzw. links circular polarisiertem einfallendem Licht, und der Index z bezeichnet den mit einem Analysator erhaltenen linearen Polarisationszustand in der gestreuten Strahlung, der parallel zur Streuebene orientiert ist. Experimentelle Bedingungen: Probenvolumen ca. 50 μL in einer Spezialquarz-Mikrofluoreszenzkuvette, Laserwellenlänge 514.5 nm, Laserenergie an der Probe 500 mW, spektrale Bandbreite bei 500 nm (FWHH) 2.4 cm^{-1} , Aufnahmedauer 3 h.

Ab-initio-Rechnungen: Diese wurden wie bereits beschrieben^[19, 20] durchgeführt. Neben einer optimierten Geometrie des Moleküls und den zugehörigen Schwingungsnormalkoordinaten bestimmen sie die Invarianten der Polarisierbarkeit und der Tensoren der optischen Aktivität und die Ableitungen dieser Tensorinvarianten nach den Schwingungsnormalkoordinaten, die zu den Raman- und ROA-Intensitäten beitragen. Die Strukturoptimierungen wurden mit dem CADPAC-Programm [29] unter Verwendung des DZP-Basisatzes (wie er in der TURBOMOLE-Programmbibliothek [30] bereitgestellt wird) und unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit dem MP2-Verfahren [31] durchgeführt. Das in diesem Basisatz verwendete Kontraktionsschema ist folgendes: H[4s1p/2s1p], C[8s4p1d/4s2p1d], F[8s4p1d/4s2p1d], Cl[11s7p1d/6s4p1d], Br[14s11p6d/8s6p3d]. Die optimierte MP2-DZP-Energie ist -3170.7774042 Hartree. Die Schwingungsfrequenzen, Normalmoden und Ableitungen des ED/ED-Polarisierbarkeitstensors $\alpha_{\beta\beta}$ wurden mit dem DZP-Basisatz erhalten, und die Elektronenkorrelation wurde über das MP2-Verfahren eingebracht. Die Ableitungen der ED/MD- und ED/EQ(Quadrupol)-Tensoren, $G_{\alpha\beta}$ bzw. $A_{\alpha\beta\gamma}$, wurden mit dem gleichen Basisatz erhalten, aber ohne die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen.

Eingegangen am 16. September 1996,
veränderte Fassung am 20. Januar 1997 [Z 9558]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Bromchlorfluormethan · Chiralität · Konfigurationsbestimmung · Raman-Spektroskopie

- [1] F. Swarts, *Bull. Acad. R. Belg.* **1893**, 26, 102–106; *ibid.* **1896**, 31, 25–28; *Mémoires couronnés Acad. R. Belg.* **1895**, 54, 1–26.
- [2] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6993–6996.
- [3] S. H. Wilen, K. A. Bunding, C. M. Kasheres, M. J. Wieder, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6997–6998.
- [4] Der *ee*-Wert von Wilens Probe wurde NMR-spektroskopisch zu $(4.3 \pm 0.8)\%$ bestimmt, was eine maximale spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25}$ von $\pm(1.6 \pm 0.3)$ ergibt. Kürzlich wurde dieselbe Probe gaschromatographisch an einer modifizierten Cyclodextrinphase getrennt und damit ihr *ee*-Wert auf $(4.5 \pm 1)\%$ und $[\alpha]_D^{25}$ auf $\pm(1.5 \pm 0.4)$ geschätzt: H. Grosenick, V. Schurig, J. Costante, A. Collet, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 87–88. Für neuere Berichte über die Trennung von (\pm) -CHFCIBr durch Gaschromatographie siehe W. A. König, *Gaschromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins*, Hütting, Heidelberg, **1992**; siehe auch Lit. [24].
- [5] J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5475–5483.
- [6] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 1084.
- [7] J. Applequist, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 79–85.
- [8] C. Marcott, T. R. Faulkner, A. Moscovitz, J. Overend, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8169–8175.
- [9] B. Schrader, M. Spiekermann, L. Hecht, D. Bougeard, *J. Mol. Struct.* **1984**, 113, 49–60.
- [10] P. L. Prasad, L. A. Nafie, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 5582–5588.
- [11] L. D. Barron, B. P. Clark, *Mol. Phys.* **1982**, 46, 839–851.
- [12] T. R. Doyle, O. Vogl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8510–8511.
- [13] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
- [14] L. Hecht, L. D. Barron in *Modern Techniques in Raman Spectroscopy* (Hrsg.: J. J. Laserna), Wiley, Chichester, **1996**, S. 265.
- [15] L. A. Nafie, D. Che, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, 85, 105–149.
- [16] W. Hug, *Chimia* **1994**, 48, 386–390.
- [17] L. D. Barron, M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 603–605.
- [18] L. Hecht, L. D. Barron, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 35–47.
- [19] P. L. Polavarapu, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8106–8112.
- [20] P. L. Polavarapu, Z. Deng, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 151–163.
- [21] T. Helgaker, K. Ruud, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 165–180.
- [22] G. Glockler, G. R. Leader, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 699–705.
- [23] M. Diem, D. F. Burrow, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 5179–5185.
- [24] A. Beil, D. Luckhaus, M. Quack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1853–1875.
- [25] P. L. Polavarapu, *Mol. Phys.*, im Druck.

- [26] V. Schurig, M. Juza, B. S. Green, J. Horakh, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1814–1816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1680–1682. In dieser Veröffentlichung wurde die (S)-(+)-Konfiguration von Isofluran (2-Chlor-2-(difluormethoxy)-1,1,1-trifluorethan) und von Desfluran (2-(Difluormethoxy)-1,1,1,2-tetrafluorethan) anhand der anormalen Dispersion von Röntgen-Strahlung bei tiefen Temperaturen ermittelt. Wir konnten dieses Verfahren auf CHFCIBr nicht anwenden, da es noch nicht als reines Enantiomer zur Verfügung steht. Die aus dem VCD-Spektrum abgeleitete Zuordnung der (R)-(+)-Konfiguration zu Desfluran (P. L. Polavarapu, A. L. Cholli, G. Vernice, *J. Pharm. Sci.* **1993**, 82, 791–793) hat sich als falsch herausgestellt – aber nicht, weil die VCD-Berechnungen falsch waren, sondern weil die Proben der beiden Enantiomere falsch beschriftet worden waren (P. L. Polavarapu, A. L. Cholli, G. Vernice, *J. Pharm. Sci.*, im Druck).
- [27] J. Costante, N. Ehlinger, M. Perrin, A. Collet, *Enantiomer* **1996**, 1, im Druck.
- [28] L. Hecht, L. D. Barron, *J. Raman Spectrosc.* **1994**, 25, 443–451.
- [29] R. D. Amos, *CADPAC; The Cambridge Analytical Derivative Package*, Version 5.1, Cambridge University, Cambridge, **1994**.
- [30] *TURBOMOLE User Guide*, Version 2.2, Biosym Technologies, San Diego, **1993**. Zur Methode siehe R. Ahlrichs, M. Bär, H. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [31] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, 13, 225–241.

Eine FT-Raman-Untersuchung der Templat-Gerüst-Wechselwirkungen in Molekularsieben auf AlPO_4 -Basis**

Sunil Ashtekar, Patrick J. Barrie,* Mark Hargreaves und Lynn F. Gladden*

Die Rolle, die organische Template bei der Synthese von Zeolithen und Molekularsieben auf AlPO_4 -Basis spielen, ist kaum verstanden und wird intensiv diskutiert.^[1] Molekularsiebe auf AlPO_4 -Basis bilden sich aus reaktiven Gelen, die ein organisches Templat enthalten, durch Hydrothermalreaktionen; das Templat ist dabei meist ein Amin oder ein quartäres Ammoniumsalz. Der Einbau von Silicium ins Gerüst führt zu SAPOs, der von Metallen (z. B. Zn, Mn, Mg, Co) zu MeAPOs.^[2] Einige Strukturen lassen sich mit vielen verschiedenen Templaten herstellen, während andere nur in Gegenwart eines spezifischen templatisierenden Agens entstehen.^[3] Wegen der kommerziellen Bedeutung von Molekularsieben wächst das Bedürfnis, die Templat-Gerüst-Wechselwirkungen, die die Synthese beeinflussen, besser zu verstehen.

In den letzten Jahren wurden mehrere Rechnungen veröffentlicht, mit denen man versuchte, Einblick in die Templat-Gerüst-Wechselwirkungen zu bekommen.^[4] Es ist allerdings problematisch, geeignete Kraftfelder zu finden und die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Templat richtig zu modellieren. Röntgenographische Untersuchungen von Einkristallen und Festkörper- ^{13}C -NMR-Studien zur Templatstruktur und -position werden häufig, besonders bei SAPOs, durch beträchtliche Fehlernordnungen des Templats beeinträchtigt.^[5] Wir zeigen hier, daß die FT-Raman-Spektroskopie gut zur Untersu-

[*] Dr. P. J. Barrie, Dr. L. F. Gladden, S. Ashtekar, M. Hargreaves
Department of Chemical Engineering, University of Cambridge
Pembroke Street, Cambridge CB2 3RA (Großbritannien)
Telefax: Int. + 44/1223-334796
E-mail: pjb10@cheng.cam.ac.uk

[**] Wir danken der Firma BNFL für die Bereitstellung des Raman-Spektrometers.