

widerspiegelt, nach denen Thiophen **3g** besser als Thiazol **3e** und dieses wiederum deutlich besser als der Vergleichs-chromophor DMNPAA ist. Geht man jedoch zu höheren Chromophorgehalten über ( $\approx 50$  Gew.-%), so ist lediglich für DMNPAA noch eine Reduzierung der für eine vollständige Beugung notwendigen Feldstärken gegeben, während für den besten Chromophor der Reihe, Thiophen **3g**, bereits bei einem Chromophorgehalt von 25% eine deutliche Abnahme des PR-Effekts beobachtet wird. Bei  $> 40$  Gew.-% wird für **3g** und **3e** schließlich überhaupt kein Effekt mehr gemessen.

Um das volle Potential der Methinchromophore **3** aus-schöpfen zu können, versuchen wir diese Problematik auf-zuklären. Möglicherweise kommt es zur Bildung von Farb-stoffaggregaten mit antiparallel orientierten Chromophoren, die sich im elektrischen Feld nicht mehr ausrichten lassen. Wir versuchen deshalb, sterisch anspruchsvolle Substituenten am Chromophor einzuführen, die einer Aggregation entgegen-wirken sollten.

Abschließend wollen wir aber festhalten, daß bereits mit nur 20% **3g** ein leistungsfähiges und anwendungstechnisch interessantes Material vorliegt. Mit den hier vorgestellten Merocyaninfarbstoffen im Cyaninlimit konnte die Optimie-rung von PR-Chromophoren nach Gleichung (1) auf ein-drucksvolle Weise demonstriert werden. Auf der Grundlage dieses Designkonzepts dürfen neue interessante Chromopho-re erwartet werden, die das Arbeitsgebiet organischer PR-Materialien weiter voranbringen werden.

Eingegangen am 1. August 1997 [Z10764]

**Stichwörter:** Chromophore • Donor-Acceptor-Systeme • Ho-lographie • Merocyanine • Photorefraktive Materialien

- [1] a) M. Emmel, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445; b) W. A. Gambling, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 8–10.
- [2] a) K. Meerholz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 981–985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 945–948; b) O. Zobel, S. Schlöter, D. Haarer, *Phys. Bl.* **1997**, *53*, 331–334; c) W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127–155; d) Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, M. K. Casstevens, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 111.
- [3] a) H. Bässler, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 662–665; b) K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486.
- [4] Mehrere Übersichtsartikel: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1–278.
- [5] a) K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Nature* **1994**, *371*, 497–500; b) O. Zobel, M. Eckl, P. Stroehriegel, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 911–914.
- [6] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, *371*, 497.
- [7] a) R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10637–10647; b) D. M. Burland, R. G. DeVoe, C. Geletneky, Y. Jia, V. Y. Lee, P. M. Lundquist, C. R. Moylan, C. Poga, R. J. Twieg, R. Wortmann, *Pure Appl. Opt.* **1996**, *5*, 513–520; c) P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, D. M. Burland, *Science* **1996**, *274*, 1182–1185; d) B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian, S. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4559–4560.
- [8] Bei genauerer Betrachtung ist die dispersive Verstärkung der Polarisier-barkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  bei der Frequenz  $\omega$  des verwendeten Lasers zu berück-sichtigen und anstelle der Polarisierbarkeit  $\alpha_0$  entlang der langen Mole-külachse die Differenz (Anisotropie)  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  der Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Molekülachse einzusetzen [7a].  $h$  ist die Planck-Konstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit; für  $\beta$  wurde die Taylor-Reihen-Konvention verwendet. Für eine Übersicht verschiedener gebräuchlicher  $\beta$ -Konventionen siehe A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
- [9] a) S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288–296; b) S. Dähne, K.-D. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1056–1057.
- [10] S. R. Marder, C. B. Gorman, J. F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *263*, 511–514.
- [11] a) F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305–314; b) F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 719–721.

- [12] G. Seybold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 392–396.
- [13] J. Guareschi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 4 (Referate, Patente, Nekrologe)* **1896**, *29*, 654–656.
- [14] Alle Methinfarbstoffe **3a–h** wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und korrek-te Elementaranalysen charakterisiert; Bu = *n*-Butyl.
- [15] Siehe z. B. C. Reichardt, H.-D. Engel, R. Allmann, D. Kucharczyk, M. Krestel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 565–581.
- [16] a) W. Liptay in *Excited States, Vol. 1* (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, 129–229; b) R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9724.
- [17] Die Solvatochromie (= Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Absorp-tionsbanden) ist eine direkte Folge der mit dem optischen Übergang verbundenen Dipolmomentänderung. Folgerichtig beobachtet man für **3d** ( $\Delta\mu = 9$  D) eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums um 23 nm in Dimethylformamid gegenüber Dioxan, während **3g** in beiden Lösungsmitteln bei derselben Wellenlänge absorbiert.
- [18] Die vergleichsweise hohe Absorption führen wir auf eine Komplexbildung zwischen **3g** und TNFM zurück. Durch Reduzierung der TNFM-Menge oder die Verwendung eines anderen Sensibilisators sollten erheblich geringere Absorptionsverluste möglich werden.
- [19] H. Kogelnik, *Bell System Tech. J.* **1969**, *48*, 2909–2947.

## Selbstorganisation mehrerer Komponenten zu einem hoehenantioselektiven Ti-Katalysator für Carbonyl-En-Reaktionen\*\*

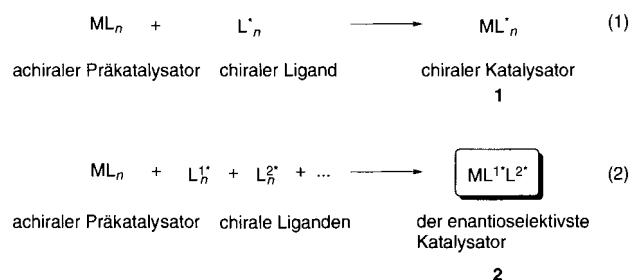
Koichi Mikami,\* Satoru Matsukawa, Thorsten Volk und Masahiro Terada

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die asymmetrische Katalyse organischer Reaktionen hat in neuerer Zeit eine enorme Bedeutung erlangt.<sup>[1]</sup> Berrisford, Bolm und Sharpless haben kürzlich die Bedeutung der Beschleunigung durch chirale Liganden bei der asymmetrischen Katalyse hervorgehoben.<sup>[2]</sup> Eine „ligandenbeschleunigte Katalyse“ liegt dann vor, wenn man aus einem achiralen Komplex, der eine bestimmte Reaktion katalysiert, durch Austausch eines achiralen gegen einen chiralen Liganden [Reaktion (1)] einen noch wirksameren chiralen Katalysator erhält, so daß die Reaktion hoehenantioselektiv verlaufen kann.<sup>[2]</sup> Unter Umständen erfolgt auch beim Zusammen-bringen einer achiralen Katalysator-Vorstufe mit mehreren chi-ralen Liganden oder Ligandenbestandteilen ( $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ , ...) quasi-kombinatorisch eine selektive Assoziation zum aktiv-sten und enantioselektivsten unter den chiralen Katalysato-ren, die aus den vorgegebenen Komponenten gebildet werden [Reaktion (2)].<sup>[3,4]</sup> Hill und Zhang haben kürzlich die Ergeb-nisse einer eleganten Untersuchung beschrieben, bei der eine solche „intelligente Selbstorganisation“ zur Entstehung eines achiralen „unsterblichen Katalysators“ führte.<sup>[5]</sup> Wir berich-ten hier über den ersten Fall einer Bildung eines chiralen Katalysators aufgrund des Zusammenwirkens mehrerer chi-raler Liganden und eines achiralen Komplexes in einer derartigen „intelligenten Selbstorganisation“. Bei der Ver-wendung dieses Katalysators zur asymmetrischen Kata-

[\*] Prof. Dr. K. Mikami, Dr. S. Matsukawa, Dr. T. Volk, Dr. M. Terada  
Department of Chemical Technology, Faculty of Engineering  
Tokyo Institute of Technology  
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5734-2776  
E-mail: kmikami@o.cc.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften gefördert (Postdoc-Stipendium für T. V.).



Schema 1. Allgemeines Prinzip des Ligandenaustauschs.

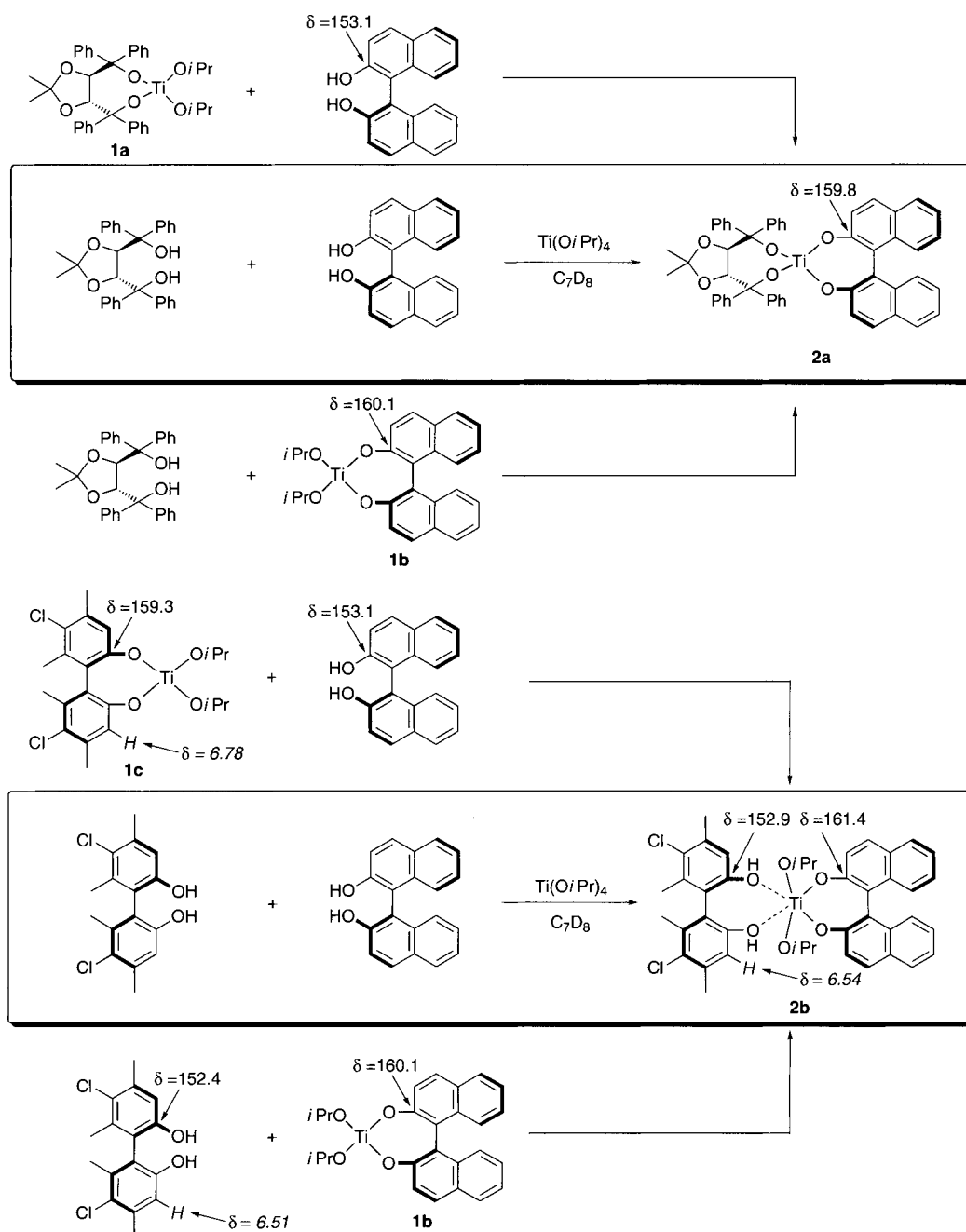
lyse der Carbonyl-En-Reaktion zeigte sich, daß er nicht nur die stabilste und deshalb ausschließlich entstandene Spezies, sondern auch der Katalysator mit der höchsten Enantioselektivität ist. Somit sind die hier beschriebenen Arbeiten gewissermaßen die „chirale Fortsetzung“ der von Hill und Zhang an einem achiralen System durchgeführten Untersuchungen.

Die von einer achiralen Vorstufe wie  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  und zwei chiralen Diol-Komponenten ausgehende Selbstorganisation eines chiralen Titan-Katalysators wurde anhand zweier Katalysatoren demonstriert, die jeweils auf drei Wegen hergestellt wurden (Schema 2). Die Kombination des „sauren“ (*R*)-2,2'-Binaphthols [(*R*)-BINOL]<sup>[6]</sup> und des relativ basischen Diols (*R*)- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol [(*R*)-TADDOL]<sup>[7]</sup> mit  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  im Molverhältnis 1:1:1 lieferte nur einen chiralen Titankomplex als Ergebnis einer „push-pull“-Koordinations durch beide Chelatliganden: Der Komplex  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-BINOLat}\}\{(\text{R})\text{-TADDOLat}\}]$  **2a** wurde <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  identifiziert, wobei auch die Abwesenheit anderer Komplexe, insbesondere der symmetrisch substituierten Komplexe  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-TADDOLat}\}_2]$  und  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-BINOLat}\}_2]$ , bewiesen wurde. Wie in separaten Ansätzen gezeigt wurde, kann dieser Komplex **2a** jedoch auch aus  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-TADDOLat}\}(\text{OiPr})_2]$  **1a**<sup>[8]</sup> durch Zusatz von (*R*)-BINOL und aus  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-BINOLat}\}(\text{OiPr})_2]$  **1b**<sup>[9]</sup> durch Zusatz von (*R*)-TADDOL erhalten werden.

Analog läßt sich der Komplex  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-BINOLat}\}\{(\text{R})\text{-TADDOLat}\}]$

5-Cl-BIPOLat}(OiPr)<sub>2</sub>] **2b** (5-Cl-BIPOL = 5,5'-Dichlor-4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-biphenol) aus  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  durch Umsetzung mit (*R*)-BINOL und dem stärker sauren Diol (*R*)-5-Cl-BIPOL<sup>[10]</sup> herstellen. Sowohl der Zusatz von (*R*)-5-Cl-BIPOL zu  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-BINOLat}\}(\text{OiPr})_2]$  **1b** als auch der Zusatz von (*R*)-BINOL zu  $[\text{Ti}\{(\text{R})\text{-5-Cl-BIPOLat}\}(\text{OiPr})_2]$  **1c**<sup>[11]</sup> liefern gleichfalls den Komplex **2b**, dessen ausschließliche Entstehung sich wiederum <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch belegen ließ.

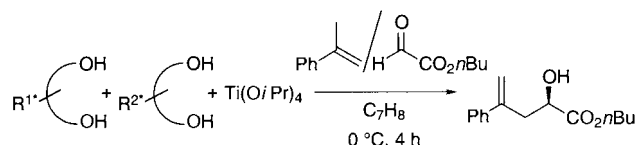
Die Bedeutung dieser selektiven Mehrkomponenten-Selbstorganisation erwies sich bei Versuchen zur enantioselektiven Katalyse der Carbonyl-En-Reaktion,<sup>[12,13]</sup> die Ergebnisse zeigten, daß ein hochenantioselektiver Katalysator entstanden war. Der Katalysator wurde für die Versuche in allen Fällen durch Mischen der Komponenten im Molver-



Schema 2. „Intelligente Selbstorganisation“ der hochaktiven Titan-Katalysatoren **2a** und **2b**. Der Komplex **2a** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine *i*PrOH-Signale.

hältnis 1:1:1 hergestellt und in situ in einer relativen Menge von 10 Mol-%, bezogen auf die Reaktionspartner Olefin und Glyoxylat, eingesetzt (Schema 3 und Tabelle 1).

Der Komplex **1a** führte nicht zur Bildung des Carbonyl-En-Reaktionsprodukts (Tabelle 1, Nr. 2), **2a** hingegen ergab 50%



Schema 3. Allgemeines Schema der Ti-katalysierten asymmetrischen Glyoxylat-En-Reaktion.

Tabelle 1. Asymmetrische Katalyse der Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol und  $n$ -Butylglyoxylat (Schema 3), wobei die Katalysatoren aus  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  und  $\text{R}^1(\text{OH})_2$  und  $\text{R}^2(\text{OH})_2$  erzeugt werden.

| Nr. | $\text{R}^1(\text{OH})_2$ | $\text{R}^2(\text{OH})_2$ | Ausb. [%] [a] | ee [%] |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------|--------|
| 1   |                           |                           | 50            | 91     |
| 2   |                           | –                         | 0             | –      |
| 3   |                           |                           | 15            | 40     |
| 4   |                           | –                         | 4             | 0      |
| 5   |                           |                           | 66            | 97     |
| 6   |                           | –                         | 13            | 75     |
| 7   |                           | –                         | 20            | 95     |

[a] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt (OV-1701; interner Standard: Benzophenon).

mit einem Enantiomerenüberschuß (ee) von 91% [(*R*)-Produkt; Nr. 1]. Auch mit dem Diisopropyltartrat-Komplex  $[\text{Ti}((R)-(i\text{PrO}_2\text{CCHO})_2)(\text{O}i\text{Pr})_2]$  wurde fast kein Produkt erhalten (Nr. 4),<sup>[14]</sup> während bei Verwendung von  $[\text{Ti}((R)-(i\text{PrO}_2\text{CCHO})_2)(\text{O}i\text{Pr})[(R)\text{-BINOLat}]]$  15% des Kupplungsprodukts entstanden, allerdings mit einem Enantiomeren-

überschuß von nur 40% (Nr. 3). Die Verwendung der Kombination aus (*R*)-5-Cl-BIPOL und (*R*)-BINOL erwies sich als optimal für die Selbstorganisation eines hochselektiven Katalysators. Die Carbonyl-En-Reaktion verlief glatt und ergab sowohl den höchsten Enantiomerenüberschuß (97%) als auch die höchste chemische Ausbeute (66%; Nr. 5). Deutlich geringere Enantiomerenüberschüsse und Ausbeuten wurden erzielt, wenn als Katalysator **1c** (Ausbeute: 13%; ee: 75%) oder **1b** (Ausbeute: 20%; ee: 95%) eingesetzt wurde (Nr. 6 bzw. 7).

Die „intelligente Selbstorganisation“ eines hohenantioselektiven Metallkomplex-Katalysators aus einem Präkatalysator und mehreren Liganden gelang unabhängig von den Anfangsbedingungen, was eine einfache Durchführung der Versuche erlaubt. Die selektive Komplexbildung in mehrere Liganden enthaltenden Systemen könnte sich als ein leistungsfähiger Weg zur Entwicklung von Katalysatoren für die Synthese erweisen.

## Experimentelles

Der Katalysator wurde bei 0 °C unter Argon im 0.1 mmol-Maßstab hergestellt, indem  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ , (*R*)-BINOL und ein weiteres chirales Diol wie (*R*)-TADDOL oder (*R*)-5-Cl-BIPOL im Molverhältnis 1:1:1 in Toluol gemischt wurden. Die Carbonyl-En-Reaktion wurde danach in situ durchgeführt, indem je 1 mmol  $\alpha$ -Methylstyrol und frisch destilliertes  $n$ -Butylglyoxylat zu der Lösung in Toluol gegeben wurden, und ihr Verlauf wurde dünnschichtchromatographisch beobachtet. Das Produkt der Carbonyl-En-Reaktion wurde nach normaler Aufarbeitung (Hydrolyse mit Wasser, Extraktion mit EtOAc, Waschen mit 1 N HCl und Trocknen über  $\text{MgSO}_4$ ) und Flash-Chromatographie an Kieselgel erhalten. Die Ausbeuten und die Enantiomerenverhältnisse wurden gaschromatographisch (OV-1701, Standard: Benzophenon) oder mit HPLC [chirale Daicel-AS-Säule, Hexan/2-Propanol (3:1), 0.5 mL min<sup>-1</sup>;  $t_R$  = 9.48 min (*R*), 12.60 min (*S*)] bestimmt (Tabelle 1).

Eingegangen am 17. Juli 1997 [Z10691]

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse • Biaryle • En-Reaktionen • Selbstorganisation • Titan

- [1] *Advances in Catalytic Processes: Asymmetric Chemical Transformations, Vol. 1* (Hrsg.: M. P. Doyle), JAI Press, Greenwich, NJ, USA, **1995**; R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**; *Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: B. Bosnich), Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, Niederlande, **1986**; H. B. Kagan, in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8*, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 463–498.
- [2] Übersicht über die Beschleunigungseffekte chiraler Liganden: D. J. Berisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1159–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059–1070.
- [3] Übersicht über auf kombinatorisch-chemischem Wege erhaltene Katalysatoren: S. Borman, *Chem. Eng. News* **1996**, *74*, 4. Nov., S. 37 ff.; Sonderheft über „kombinatorische Bibliotheken“: *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*(3); L. A. Thompson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555–600; Übersicht über die kombinatorische Synthese kleiner Moleküle: F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337.
- [4] Zur Entdeckung von enantioselektiven Katalysatoren und enantioselektive Reaktionsverläufe fördernden Bedingungen mit leistungsfähigen Screening-Verfahren siehe K. Burgess, H.-J. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 220–222. Über kombinatorische Chemie im Zusammenhang mit der En-Reaktion siehe L. F. Tietze, A. Steinmetz, *ibid.* **1996**, *108*, 682–683 bzw. **1996**, *35*, 651–652. Zur Entdeckung enantioselektiver Katalysatoren durch Variation von Liganden siehe B. M. Cole, K. D. Shimizu, C. A. Krueger, J. P. A. Harrity, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *ibid.* **1996**, *108*, 1776–1779 bzw. **1996**, *35*, 1668–1671.
- [5] C. L. Hill, X. Zhang, *Nature* **1995**, *373*, 324.
- [6] Übersicht: K. Mikami, Y. Motoyama in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, Großbritannien, **1995**, S. 397.
- [7] Übersichten: M. Braun, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 565–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 519–522; R. Dahinden, A. K. Beck, D. Seebach in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Vol. 3* (Hrsg.: L. A.

- Paquette), Wiley, Chichester, Großbritannien, 1995, S. 2167; K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340–5345; A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, *Chimia* **1991**, *45*, 238–244; D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kuhnle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788–1799.
- [8] D. Seebach, D. A. Plattner, A. K. Beck, Y. M. Yang, D. Hunziker, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2171–2209.
- [9] Übersicht: K. Mikami in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, Großbritannien, 1995, S. 407; C. A. Martin, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, 1988; J. T. Wang, X. Fan, X. Feng, Y. M. Qian, *Synthesis* **1989**, 291–292; G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467–8468; K. Mikami, S. Matsukawa, *Tetrahedron Asymm.* **1995**, *6*, 2571–2574; J. W. Fallor, D. W. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1217–1218; S. Weigand, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1077–1084; M. Mori, H. Imma, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6229–6232.
- [10] K. Mikami, S. Matsukawa, *Nature* **1997**, *385*, 613–615.
- [11] Siehe Lit. [10] sowie – über das ähnliche (*R*)-3,3',5,5'-Tetrachlor-4,4',6,6'-teträmethylbiphenol – bei E. J. Corey, M. A. Letavic, M. C. Noe, S. Sarshar, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7553–7556.
- [12] Übersichten über En-Reaktionen: K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1021–1050; B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 und Vol. 5 B (Hrsg.: M. Trost, I. Fleming), Pergamon, London, 1991; H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556–577.
- [13] K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1940–1941; *ibid.* **1990**, *112*, 3949–3954.
- [14] M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985, S. 247; M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 113–126.

## Fünffach koordiniertes Silicium in Zeolithen: Nachweis von $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen in Nonasil und ZSM-5 durch $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie\*\*

Hubert Koller,\* Axel Wölker, Hellmut Eckert, Christian Panz und Peter Behrens

Die primären Baueinheiten von Tektosilicaten sind eckenverknüpfte  $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder.<sup>[1]</sup> Die Siliciumatome sind in anorganischen Silicaten typischerweise vierfach koordiniert, und es gibt nur wenige Strukturen mit anderen Koordinationszahlen. Sechsfach koordiniertes Silicium wurde in einigen Mineralien und Siliciumphosphaten gefunden.<sup>[2]</sup> Kürzlich berichteten van de Goor et al. anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse über fünffach koordiniertes Silicium ( $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen) im Clathrasil Nonasil, wobei die Kristalle durch Hydrothermalsynthese aus einem Silicagel in Gegenwart von Cobaltocenium- und Fluorid-Ionen hergestellt worden waren.<sup>[3]</sup> Diese Nonasil-Verbindung wird hier mit  $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$  bezeichnet.<sup>[4]</sup>

Fluorid-Ionen können als Ersatz für  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Synthese von Zeolithen und Clathrasilen eingesetzt werden.  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$  werden als „Mineralisatoren“ bezeichnet, da sie für die Löslichkeit der Komponenten in der Hydrothermal-

synthese verantwortlich sind. Bei Anwendung der Fluorid-Methode werden defektarme Zeolithstrukturen gebildet,<sup>[5,6]</sup> allerdings ist eine strukturchemische Erklärung für dieses Phänomen bisher nicht bekannt. Werden die Kristalle in Gegenwart von  $\text{OH}^-$ -Ionen hergestellt, dann enthalten siliciumreiche Zeolithe viele Defektstellen, in denen  $\text{SiO} \cdots \text{HOSi}$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden.<sup>[6]</sup>

Seitdem die ersten Clathrasile und Zeolithe mit der Fluorid-Methode kristallisiert worden sind,<sup>[7]</sup> wächst die Zahl der Strukturen, welche in Gegenwart von  $\text{F}^-$  (statt  $\text{OH}^-$ ) synthetisiert werden können, stetig an.<sup>[8]</sup> Neben dem bereits erwähnten Fall des Nonasils<sup>[3]</sup> wurde die Position des Fluorids nur noch im Clathrasil Octadecasil geklärt, wo  $\text{F}^-$  in Doppelvierring-Einheiten lokalisiert wurde.<sup>[9]</sup> Im „High-silica“-Zeolith ZSM-5, welcher mit Tetrapropylammonium- und Fluorid-Ionen hergestellt wird (Bezeichnung:  $[\text{TPA}]\text{-F}[\text{Si-MFI}]$ ), wurde die Lokalisierung der  $\text{F}^-$ -Ionen durch Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern<sup>[10]</sup> und Zwillingskristallen untersucht.<sup>[11]</sup> Bezüglich der Position der  $\text{F}^-$ -Ionen kommen die beiden Studien jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei in keiner der beiden Arbeiten fünffach koordiniertes Silicium in Betracht gezogen wird. Die Fehlordnung der Tetrapropylammonium-Ionen, der Mangel an guten Einkristallen und, wie im folgenden noch gezeigt wird, eine Bewegung der  $\text{F}^-$ -Ionen verursachen offensichtlich Schwierigkeiten bei der Anwendung von Beugungsmethoden. Wir zeigen hier mit  $^{29}\text{Si}$ -„Magic-angle-spinning“ (MAS)-NMR-Experimenten, daß fünffach koordiniertes Silicium in Form von  $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen sowohl in  $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$  als auch in  $[\text{TPA}]\text{-F}[\text{Si-MFI}]$  vorliegt. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um zwischen vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu unterscheiden.<sup>[12]</sup>

Insbesondere ist die auf der heteronuclearen Dipolwechselwirkung basierende Kreuzpolarisationstechnik (CP) dazu geeignet, die räumliche Nachbarschaft von Kernspins nachzuweisen. Durch Polarisationstransfer von  $^{19}\text{F}$  in  $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ -CPMAS-NMR-Experimenten können die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale selektiv verstärkt werden, wenn sich die Siliciumzentren in der Nähe von Fluoratomen befinden. Die Siliciumzentren in  $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen geben hierbei wegen des kleinen Si-F-Abstandes ein relativ starkes Signal.

Abbildung 1a zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$ . Im Bereich des vierfach koordinierten Siliciums sind die sich teilweise überlagernden Signale von zehn kristallographischen Siliciumpositionen<sup>[3]</sup> zwischen  $\delta = -104$  und  $-116$  zu erkennen. Besonders interessant ist ein schwaches, zusätzliches Signal bei  $\delta = -145$ , welches wir dem fünffach koordinierten Silicium in der Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$  zuordnen. Eine ähnlich große chemische Verschiebung von  $\delta = -150$  für fünffach mit O koordiniertes Silicium wurde von Stebbins durch  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie an einem abgeschreckten Kaliumsilicat-glas beobachtet.<sup>[12]</sup> Abbildung 1b zeigt klar, daß die Linie bei  $\delta = -145$  im  $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum dramatisch verstärkt wird, wodurch die Zuordnung zu den  $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Positionen bestätigt wird.

In Abbildung 2a ist das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von  $[\text{TPA}]\text{-F}[\text{Si-MFI}]$  bei 298 K gezeigt. Zwischen  $\delta = -107$  und  $-117$  treten schmale Signale von kristallographisch unterscheidbaren  $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedern auf. Durch Linienüberlagerung werden jedoch nicht alle erwarteten Signale aufgelöst. Eine deutlich breitere Linie ist bei  $\delta \approx -125$  zu erkennen. Obwohl mehrere Arbeitsgruppen ähnliche  $^{29}\text{Si}$ -

[\*] Dr. H. Koller, A. Wölker, Prof. H. Eckert  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Schloßplatz 4/7, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-29159  
E-mail: hkoller@uni-muenster.de

C. Panz, Prof. P. Behrens  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KO 1817/1-1) gefördert.