

Dagegen müßte bei CAs, die groß genug sind, um eine zentrale Doppelhelix zu bilden (Abb. 2E), der kanalförmige Käfig in der Lage sein, Gastmoleküle aufzunehmen.^[15a] Diese Ansicht wird durch Experimente gestützt,^[18] die zeigen, daß CA50 und größere CAs ähnliche Eigenschaften wie lineare Amylose aufweisen, da sie mit längerkettigen Alkoholen oder Fettsäuren Präzipitate und mit Iod blaue oder braune Komplexe bilden.

Eingegangen am 28. August 1997 [Z10867]

Stichwörter: Cyclodextrine · Konformation · Strukturaufklärung

- [1] J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht, **1988**; W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343–361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344–362; in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 231–260; K. Harata in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1991**, S. 311–344.
- [2] T. Fujiwara, N. Tanaka, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1990**, 739–742.
- [3] D. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] a) T. Takaha, M. Yanase, H. Takata, S. Okada, S. M. Smith, *J. Biol. Chem.* **1996**, 271, 2902–2908; b) Y. Terada, M. Yanase, H. Takata, T. Takaha, S. Okada, *ibid.* **1997**, 272, 15729–15733.
- [5] CA-Gemische, die nach Einwirkung von Cyclodextringlycosyl-Transferase auf synthetische Amylose [4b] entstanden, wurden durch HPLC gereinigt und mit Flugzeit (TOF)-MS charakterisiert. Die ¹³C-NMR-Spektren (125.65 MHz) wurden von 2–3 proz. (w/v) Lösungen (D_2O) bei 50 °C mit einem JOEL-GSX-500-Spektrometer aufgenommen.
- [6] Die Röntgenstrukturanalyse von CA10 [7] wurde mit einem CAD4-Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu $\text{K}\alpha$ -Strahlung aus einem FR571-Drehanoden generator (Enraf-Nonius) bei 20 °C durchgeführt. Monoklin, Raumgruppe C2, $a = 29.242(5)$, $b = 9.981(1)$, $c = 19.319(2)$ Å, $\beta = 120.97(2)^\circ$, $V = 4834.7$ Å³ mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit, Summenformel $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_{10} \cdot 20.7 \text{ H}_2\text{O}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden 3158 unabhängige Reflexe gemessen, die Struktur wurde mit direkten Methoden (SIR92) gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (SHELXL 76). Die Verfeinerung konvergierte bei einem kristallographischen *R*-Faktor von 9.31% für 2760 Reflexe mit $F \geq 3\sigma_F$. Die O6-Hydroxygruppen der Glucosereste 1–3 und 5 sind zweifach fehlgeordnet. 17 Wasserpositionen sind nur teilweise (0.3–1.0) besetzt (1.0 entspricht einer vollständigen Besetzung). Die röntgenographische Untersuchung von CA14 [7] entspricht der von CA10. Monoklin, Raumgruppe C2, $a = 36.750(9)$, $b = 10.138(2)$, $c = 21.236(4)$ Å, $\beta = 116.18(2)^\circ$, $V = 7093.5$ Å³ mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit, Summenformel $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_{14} \cdot 27.3 \text{ H}_2\text{O}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.301 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden 4633 unabhängige Reflexe gemessen. Der kristallographische *R*-Faktor konvergierte bei 9.71% für 3478 Reflexe mit $F \geq 3\sigma_F$. Die O6-Hydroxygruppen der Glucosereste 1, 4 und 6 sind zweifach fehlgeordnet, 24 Wasserpositionen sind nur teilweise (0.3–1.0) besetzt. – A. Altomare, G. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435; G. M. Sheldrick, SHELXL76, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Großbritannien, **1976**.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100656“ 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 (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Atombezeichnung: O2(4) bedeutet Sauerstoffatom O2 im Glucoserest 4; Bezifferungen der Glucosereste oder Atome mit Apostroph kennzeichnen die zweite Hälfte des Moleküls. A bezeichnet die

bevorzugte *gauche*- und B die seltener vorliegende *+gauche*-Orientierung der O6-Hydroxygruppen.

- [9] Definition der Torsionswinkel ϕ und ψ : O5(n)-C1(n)-O4(n-1)-C4(n-1) bzw. C1(n)-O4(n-1)-C4(n-1)-C3(n-1), siehe IUPAC-Regeln: *Eur. J. Biochem.* **1983**, 131, 5–7.
- [10] C. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354–1358.
- [11] G. Gattuso, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1615–1617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1451–1454.
- [12] W. Saenger, *Isr. J. Chem.* **1985**, 25, 43–50.
- [13] Konvergenz der Energieminimierung nach 5000 Schritten (Newton-Raphson, keine Einschränkungen, Dielektrizitätskonstante 1.0); B. R. Brooks, R. E. Bruckolari, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 187–217.
- [14] Im Programm SOLVATE wurden zwei kubische Grids mit Seitenlängen von 81×1.0 bzw. 101×0.3 Å³ verwendet. Die Atomladungen und -radien entsprechen den im Kraftfeld CHARMM22 enthaltenen. Die Dielektrizitätskonstanten innerhalb und außerhalb der CA-Moleküle wurden auf 1.0 bzw. 78.3 festgelegt. D. Bashford, The Scripps Research Institute, La Jolla, CA 92037 (USA), persönliche Mitteilung.
- [15] a) W. Hinrichs, G. Büttner, M. Steifa, C. Betzel, V. Zabel, B. Pfannmüller, W. Saenger, *Science* **1987**, 238, 205–208; b) W. Hinrichs, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2789–2796; c) W. Schulz, H. Sklenar, W. Hinrichs, W. Saenger, *Biopolymers* **1993**, 33, 363–375.
- [16] H. Ueda, T. Endo, H. Nagase, S. Kobayashi, T. Nagai, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 25, 17–20.
- [17] T. Aree, J. Jacob, W. Saenger, H. Hoier, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [18] T. Takaha, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] P. J. Kraulis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 946–950.

Hydrothermalsynthesen von Zeolithen mit Methoden der kombinatorischen Chemie

Duncan E. Akporiaye,* Ivar M. Dahl, Arne Karlsson* und Rune Wendelbo*

Zur systematischen Herstellung und Überprüfung organischer^[1] und anorganischer Verbindungen^[2] sind neuartige, automatisierte Synthesemethoden eingesetzt worden; die gesamte Vorgehensweise wird unter dem Begriff „kombinatorische Chemie“ zusammengefaßt. Bis jetzt wurde allerdings nicht über Verfahren berichtet, bei denen die speziellen Belange der Zeolithsynthese berücksichtigt werden – Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches bei Normaldruck sowie erhöhte Drücke. Wir haben daher einen Autoklaven entwickelt, mit dem gleichzeitig mindestens 100 Hydrothermalsynthesen bis zu 200 °C durchgeführt werden können^[3] (Abb. 1). Die einfachste und preiswerteste Ausführung besteht aus einem Teflonblock mit 100 zylindrischen Hohlräumen, die als Reaktionsgefäß dienen. Die Ränder dieser Hohlräume sind so geformt, daß sie mit teflonbeschichteten Septen verschlossen werden können. Für

[*] Dr. D. E. Akporiaye, Dr. A. Karlsson, Dr. R. Wendelbo, I. M. Dahl
Sintef Applied Chemistry
P. O. Box 124, Blindern
N-0314 Oslo (Norwegen)
Telefax: Int. + 47/22067350
E-mail: Duncan.Akporiaye@chem.sintef.no
Arne.Karlsson@chem.sintef.no
Rune.Wendelbo@chem.sintef.no

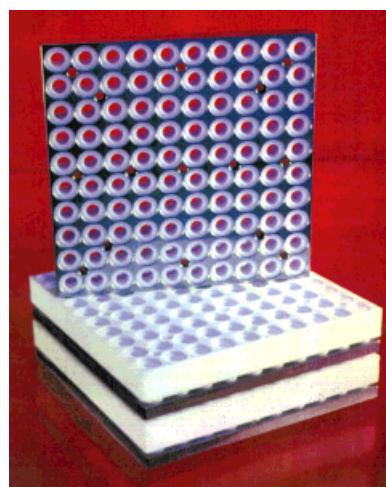


Abb. 1. Ansicht des Autoklavenblocks. Die Stapelung der Teflonblöcke sowie ein alternatives Design mit Tefloneinsätzen ist zu sehen.

die Synthesen wird der Teflonblock mit den Septen zwischen zwei Stahlplatten druckfest versiegelt.

Wichtig für die Vielseitigkeit dieses Aufbaus ist die Möglichkeit, derartige Syntheseblöcke zu stapeln, so daß in einem Durchgang Parallelsynthesen in der Größenordnung von 1000 Kombinationen ermöglicht werden. Der Autoklav kann in kommerziell erhältliche Pipettierroboter eingesetzt werden, so daß sich die Synthesegele bequem herstellen lassen. Nach der Synthese können die Produkte vor der weiteren Verarbeitung im Autoklaven gewaschen werden. Derzeit entwickeln wir ein Verfahren zur vollständig automatisierten röntgenographischen Analyse der erhaltenen Materialien. Um die Funktionsweise und das Potential dieses Autoklavs deutlich zu machen, wurden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt.

Beim ersten Versuch sollte das ternäre Phasensystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ im Detail untersucht werden. Dies entspricht dem bei Zeolithsynthesen am intensivsten untersuchten System, in dem viele verschiedene Zeolithstrukturen erhalten werden können, wenn die Synthesebedingungen (Zusammensetzung, Temperatur, Zeit, Wassergehalt, Oxidquellen) variiert werden. Das in Abbildung 2 a gezeigte Phasendiagramm ist eine Reproduktion der frühen Synthesen von Breck,^[4] die bei Temperaturen um 100 °C durchgeführt und bei denen mit kolloidalem Siliciumdioxid- und einem Wassergehalt von 90–98 Mol-% gearbeitet wurde. Wir haben mit unserem Autoklav das gesamte Phasendiagramm in einem einzigen Experiment und unter identischen Bedingungen erneut untersucht und dabei alle wichtigen Zusammensetzungen berücksichtigt. Die Reaktionsmischungen wurden durch Kombinieren geeigneter Mengen dreier Lösungen erhalten, die als Aluminium-, Silicium- und Natriumquellen dienten. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen wurden dabei so gewählt, daß gleichmäßig verteilte Punkte des ternären Phasendiagramms enthalten waren. Das Gesamtvolumen jedes Einzelansatzes betrug dabei nicht mehr als 0.5 mL.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 2 b gezeigt. Wie erwartet treten die kristallinen Phasen Zeolith A, Faujasit und Gmelinit in bestimmten Bereichen des Phasendiagramms auf, wobei in Grenzbereichen einige Ansätze

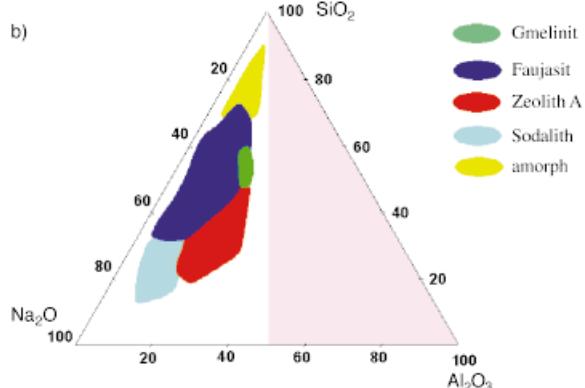
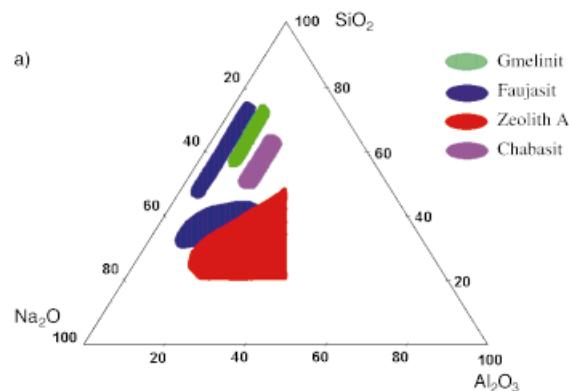


Abb. 2. Ternäres Phasendiagramm des $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ -Systems.
a) nach Breck (erhalten durch Einzelsynthesen) und b) unter Verwendung unseres Autoklavenblocks. Der rosa Bereich ist aus Löslichkeitsgründen nicht zugänglich.

mehr als eine Phase ergaben. Unsere Ergebnisse stimmen nur teilweise mit denen von Breck überein, was wahrscheinlich daran liegt, daß nur die Gesamtzusammensetzung der Reaktionsmischungen reproduziert wurde. Dennoch stimmen die erhaltenen Kristallisationsfelder für Zeolith A nahezu perfekt überein, und wir erhielten auch Faujasite in Bereichen, in denen Breck Zeolithe X und Y fand. Interessanterweise entstanden in unserem Versuch Faujasite auch dort, wo Breck Chabasit und Gmelinit erhielt. Schließlich bildete sich Sodalith in einem recht ausgedehnten Bereich des natriumreichen Diagrammteils. Dieser ist in Brecks Diagramm teilweise leer. Breck berichtete, daß der Wassergehalt bei seinen Synthesen teilweise etwas variierte. Bei unserem Versuch war der Wassergehalt für das gesamte System immer konstant. Das Phasendiagramm läßt sich durch Variieren des Wassergehaltes in die dritte Dimension ausdehnen, wobei die Kristallisationsfelder als Volumina innerhalb eines quaternären Phasendiagramms auftreten würden.

Der nächste Schritt zur Erhöhung der Komplexität bestand darin, zusätzliche Kationen in das $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System einzuführen. Entsprechend war das Ziel des zweiten Experiments, unseren Autoklav zur Untersuchung des Einflusses von binären, ternären und quaternären Kationenkombinationen einzusetzen. Neben Natrium-Ionen wurden dabei Tetramethylammonium(TMA)-,^[5] Lithium- und Caesium-Ionen^[6] verwendet.

Wir wählten eine Strategie, bei der wir drei Viertel der Kapazität des Autoklavs für die Untersuchung der zwei ternären Kombinationen $\text{Li}_2\text{O}\text{-TMA}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O}\text{-TMA}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ einsetzen und für das vierte Viertel eine Mischung aller vier Kationen verwendeten. Mit dieser Strategie deckten wir im quaternären Phasendiagramm Molverhältnisse zwischen 0 und 1.0 für Na_2O sowie zwischen 0 und 0.9 für Li_2O , Cs_2O und TMA_2O ab.

Unter diesen Bedingungen ist bei Anwesenheit von Caesium-Ionen das Hauptprodukt Analcim (Abb. 3). In Ab-

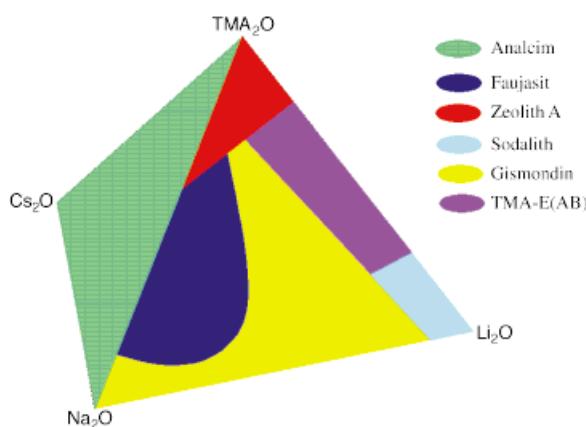


Abb. 3. Quaternäres Phasendiagramm der vier Kationen (angegeben sind die Oxidformen) TMA_2O , Cs_2O , Li_2O (molare Verhältnisse 0–0.9) und Na_2O (molares Verhältnis 0–1.0) im System $\text{R}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (R_2O = Summe der vier einwertigen Kationen).

wesenheit von Caesium-Ionen entstehen fünf verschiedene bekannte Zeolithe, die bereits mit unterschiedlichen Kombinationen dieser Kationen erhalten wurden. Die Untersuchung des $\text{TMA}_2\text{O}\text{-Li}_2\text{O}\text{-Cs}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems führte zu einer „Karte“ der Zeolithphasen und gab Aufschluß über die ungefähre Lage der Kristallisationsfelder, die unter den unten genannten Synthesebedingungen erwartet werden können. Damit ist ein Startpunkt für detailliertere Untersuchungen gegeben, die so ähnlich durchgeführt werden könnten wie unser erstes Experiment. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß mit dem kombinatorischen Ansatz eine Effizienzsteigerung bei der Synthese poröser Festkörper um zwei Größenordnungen möglich ist. Dies sollte für die Entwicklung von Katalysatoren und Adsorbentien wegweisend sein. Das Instrumentarium dazu sind hochspezielle und multifunktionelle Vorrichtungen zur Probenherstellung und -identifizierung sowie -charakterisierung, deren Handhabung nur minimalen manuellen Aufwand erfordert.

Experimentelles

Standard-Röntgenbeugungsmessungen wurden mit geringen Probenmengen (1–10 mg) bei Schrittweiten von 0.05° (2θ) und Meßzeiten von 0.5 s durchgeführt. Bei ausgewählten Diffraktogrammen wurde die Qualität wesentlich durch maximale Rauschfilterung erhöht.

Mischverfahren: Beim $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System war die molare Zusammensetzung folgendermaßen definiert: $x\text{Na}_2\text{O} : y\text{Al}_2\text{O}_3 : z\text{SiO}_2 : a[\text{H}_2\text{O}]$; $a/(a+x+y+z)=0.95$. Für das $\text{TMA}_2\text{O}\text{-Cs}_2\text{O}\text{-Li}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System gilt: $r\text{TMA}_2\text{O} : s\text{Cs}_2\text{O} : t\text{Li}_2\text{O} : x\text{Na}_2\text{O} : y\text{Al}_2\text{O}_3 : z\text{SiO}_2 : a[\text{H}_2\text{O}]$; $0 \leq r, s, t \leq 12.15$; $1.45 \leq x \leq 13.6$; $r+s+t+x=13.6$; $a/(a+r+s+t+x+y+z)=0.93$; $z/y=17.3$; $0 \leq r/x \leq 4$.

Die Lösungen wurden in folgender Reihenfolge zugegeben: NaOH , LiOH , CsOH , TMAOH , Ludox LS 30 (30proz. Silicasol), $\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$. Durch Zugeben von destilliertem Wasser wurde der Wassergehalt eingestellt, wobei das Gesamtvolumen 0.5 mL betrug. Die Mischsequenz wurde in Einzelexperimenten optimiert, bevor sie für alle 100 Synthesen verwendet wurde. Homogenisiert wurden die Proben auf verschiedene Weisen. Für das hier beschriebene prototypische Experiment wurde ein einfacher Rührer verwendet, mit dem die Ansätze nach Zugabe aller Reagenzien nacheinander gemischt wurden. Man ließ die Reaktionsgele 24 h bei Raumtemperatur altern und erhitzte sie dann im Autoklaven auf 100°C . Die Reaktionszeiten für die oben genannten Mischungen betrugen ein bzw. sechs Tage. Nach dem Entfernen der oberen und unteren Abdickungen (Abb. 1) wurden die Produkte im Autoklavenblock gewaschen und dann mit Wasser auf eine Platte aus adsorbierendem Material gespült. Nach gründlichem Waschen der Produkte wurden sie auf Probenträger für das Röntgendiffraktometer gebracht und bei Raumtemperatur getrocknet.

Eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 5. November 1997 [Z 10580]

Stichwörter: Festkörperchemie • Heterogene Katalyse • Hydrothermalsynthesen • Kombinatorische Chemie • Zeolithe

- [1] *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 112–170 (Themenheft, Hrsg.: A. W. Czarnik, J. A. Ellman).
- [2] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738–1740.
- [3] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, zum Patent angemeldet (norwegische Antragsnummer 97.0788).
- [4] D. W. Breck, *Structure, Chemistry and Use of Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [5] P. D. Hopkins, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 153–160.
- [6] C. Colella, M. de Gennaro, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 196–208.

[$\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$]: ein cyclischer molekularer Cluster aus $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Baueinheiten

Emmanuel Cadot, Bernadette Salignac, Sabine Halut und Francis Sécheresse*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyoxoanionen von Wolfram, Molybdän und Vanadium stehen im Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses, seitdem ihre große Vielfalt an Zusammensetzungen, Strukturen und Eigenschaften zu zahlreichen wichtigen Anwendungen führte.^[1] Polyoxometallate werden als Modellverbindungen für MO_3 -Oxidoberflächen betrachtet, und sie sind sehr starke Säuren und aktive Oxidationskatalysatoren. Beispielsweise unterstützt die Supersäure „ $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ “ Veresterungen und aktiviert C_6 -Alkane,^[2] während die Salze des $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Ions die milde Oxidation von Isobuttersäure zu Methacrylsäure katalysieren.^[3]

* Prof. F. Sécheresse, Dr. E. Cadot, B. Salignac
Institut Lavoisier, UMR C 173 du CNRS
Université de Versailles Saint-Quentin
45 avenue des Etats-Unis, F-78035 Versailles (Frankreich)
Telefax: Int. +1/3925 4381
E-mail: secheres@chimie.uvsq.fr
Dr. S. Halut
Université Pierre et Marie Curie, Paris