

- [3] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738–1740.
- [4] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1046–1049.
- [5] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* **1998**, 279, 1712–1714.
- [6] a) E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X.-D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944–948; b) E. Danielson, M. Devenny, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X.-D. Wu, *Science* **1998**, 279, 837–839.
- [7] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 104–110; S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350–353.
- [8] a) P. C. Pawlicki, R. A. Schmitz, *Chem. Eng. Prog.* **1987**, 2, 40–45; b) G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1050–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1042–1044.
- [9] a) F. C. Moates, M. Soman, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4801–4803; b) R. C. Willson (Technology Licensing Co.), US-A 02756, **1997**, WO-A 97 32208 [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 250453].
- [10] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267–270.
- [11] W. Gross, T. Hierl, M. Schulz, SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering and Instrumentation, San Diego, **1998**.
- [12] J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [13] a) S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* **1996**, 163, 476–488; b) S. Bukeikhanova, H. Orzesek, U. Kolb, K. Kühlein, W. F. Maier, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 93–105; c) S. Storck, W. F. Maier, I. M. Miranda Salvado, J. M. F. Ferreira, D. Guhl, W. Souverijns, J. A. Martens, *J. Catal.* **1997**, 172, 414–426.
- [14] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2792–2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2647–2650.

## Zeitaufgelöste IR-thermographische Detektion und Screening von enantioselektiven katalytischen Reaktionen

Manfred T. Reetz,\* Michael H. Becker,  
Klaus M. Kühling und Arnold Holzwarth

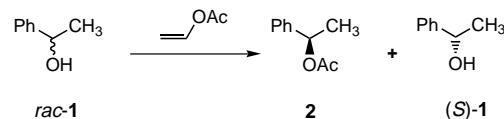
Professor Gernot Boche zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von chiralen homogenen Metallkatalysatoren und Biokatalysatoren für die enantioselektive Synthese optisch aktiver Verbindungen ist von großem akademischem und industriellem Interesse.<sup>[1]</sup> Traditionell werden solche Katalysatoren einzeln hergestellt und getestet, was mühselig und zeitraubend ist. Nach der Einführung kombinatorischer Methoden in der pharmazeutischen Forschung<sup>[2]</sup> wurden einige Versuche zur Übertragung bestimmter Aspekte der kombinatorischen Chemie auf die asymmetrische Katalyse unternommen.<sup>[3]</sup> Bislang sind die Erfolge begrenzt, was unter anderem mit dem Fehlen effizienter Methoden zum raschen Screening enantioselektiver Reaktionen zu tun hat. Kürzlich berichteten wir über die Anwendung der In-vitro-Evolution zur Herstellung von Katalysatorbibliotheken aus mutierten Lipasen zur Anwendung in der asymmetrischen Hydrolyse von chiralen Estern. Das zugrundeliegende Prinzip ist die

[\*] Prof. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. M. H. Becker,  
Dipl.-Chem. K. M. Kühling, Dr. A. Holzwarth  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Fax: (+49) 208-306-2985  
E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de

Kombination von Methoden zur Zufallsmutagenese, Genexpression und Screening.<sup>[4]</sup> Entsprechend wurde ein Photometer-Test zur raschen Bestimmung der Enantioselektivität entwickelt, der allerdings auf chirale Ester beschränkt ist und nicht zur Analyse von chiralen Alkoholen, Diolen, Aminen, Aminoalkoholen oder Epoxiden angepaßt werden kann.<sup>[4, 5]</sup> Wir berichten hier über die erstmalige Verwendung einer IR-Kamera<sup>[6]</sup> zum thermographischen Screening der Enantioselektivität von bio- und übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.

Bei allen Versuchen wurde dasselbe Gerät<sup>[7]</sup> und dieselbe Methode verwendet wie in der vorhergehenden Veröffentlichung über die Detektion von heterogenen Katalysatoren bei Gasphasenreaktionen.<sup>[8]</sup> Wir verwendeten für unser System eine modifizierte Mikrotiterplatte.<sup>[9]</sup> Als Modellreaktion wählten wir die enantioselektive Acylierung von 1-Phenylethanol **1** mit Vinylacetat unter Bildung des Esters **2**. Diese Umwandlung verläuft in Gegenwart von katalytischen Mengen der immobilisierten Lipase aus *Candida antarctica* (Novo SP 435) mit einer Enantioselektivität von 99% zum (R)-Ester **2** (Schema 1).<sup>[10]</sup>



Schema 1. Lipase-katalysierte enantioselektive Synthese von **2** aus **rac-1**.

In den Vertiefungen der modifizierten Mikrotiterplatte stellten wir zunächst Lösungen von Vinylacetat mit jeweils (R)-**1**, (S)-**1** und **rac-1** her.<sup>[11]</sup> Vor der Initiierung der Reaktionen durch Zugabe des Enzyms wurde in einem Temperaturbereich von 25–35°C kalibriert. In Abbildung 1a sind die Reaktionsbehälter mit den unterschiedlich konzentrierten Lösungen bei 30°C gezeigt. Dann wurde das immobilisierte Enzym (5 mg) zugegeben und die Platte geschüttelt (5 s). Temperaturänderungen in den Reaktionsgefäßern wurden

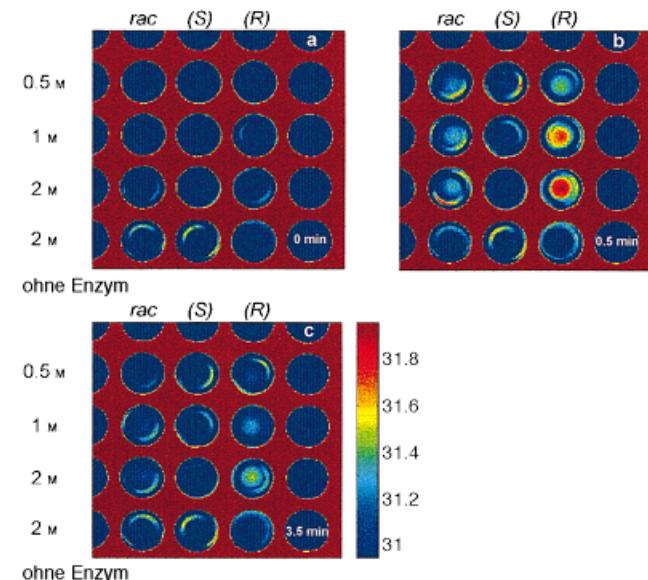
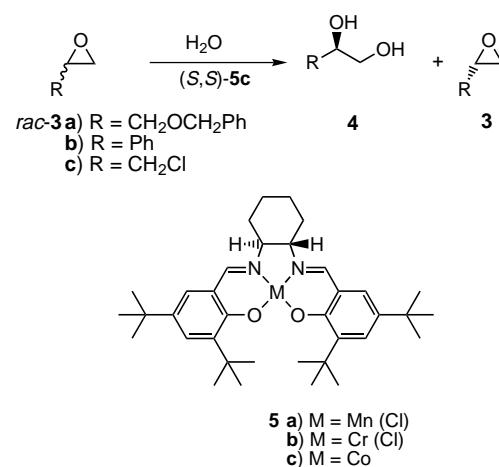


Abb. 1. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahme der Lipase-katalysierten enantioselektiven Acylierung von **1** nach a) 0, b) 0.5 und c) 3.5 min. In der jeweils untersten Reihe ist der Kontrollversuch ohne Enzym gezeigt. Neben dem Balken sind die zu den jeweiligen Farben gehörenden Temperaturen [°C] angegeben.

periodisch gemessen, wobei das Schütteln unterbrochen wurde. Die Aufnahmen dauerten jeweils 5 s, die dabei registrierten 250 Bilder wurden dann gemittelt (Abb. 1a–c). Obwohl die in Abbildung 1a relevanten Proben noch keinen Biokatalysator enthalten, sind in einigen Fällen Halbmond-förmige thermographische Emissionen geringer Intensität zu erkennen. Diese Effekte sind auf Wärmeabstrahlungen am oberen Rand der Glasgefäße zurückzuführen; die Lage jedes einzelnen Glasgefäßes ändert sich etwas durch das Schütteln. Es ist jedoch die IR-Emission in der Mitte der Reaktionsgefäße, die für die eigentliche Untersuchung relevant ist und die durch den oben beschriebenen Effekt nicht beeinflußt wird. Die Temperaturerhöhung während der Reaktion wird durch das Auftreten roter Bereiche erkennbar. Wie aus Abbildung 1b zu entnehmen ist, reagiert (*R*)-**1** deutlich rascher als (*S*)-**1**. Unter diesen Bedingungen bleibt die mit (*S*)-**1** beschickte Vertiefung kühl, während *rac*-**1** zu einer leichten Temperaturerhöhung führt. Die Reaktion ist nach 3.5 Minuten zum größten Teil beendet (Abb. 1c). In den Vertiefungen der untersten horizontalen Reihe ist für einen Kontrollversuch zwar das Substrat, nicht aber das Enzym vorhanden.

Wir wandten uns dann der enantioselektiven Übergangsmetallkatalyse zu und wählten als Modellreaktion die unter homogenen Bedingungen ablaufende ringöffnende Hydrolyse der Epoxide **3a–c** unter Bildung der Diole **4** (Schema 2). Jacobsen et al. haben die Mangan-, Chrom- und Cobalt-haltigen Salenkatalysatoren **5a–c** beschrieben, die zur kinetischen Racematspaltung von racemischen Epoxiden durch enantioselektive Ringöffnung verwendet werden können (salen = *N,N'*-Bis(salicylidien)ethylendiamin-Dianion).<sup>[12]</sup> Ist Wasser das Nucleophil, so ist der Co-haltige Komplex **5c** der aktivste und zugleich selektivste Katalysator.<sup>[13]</sup> So rea-



Schema 2. Übergangsmetall-katalysierte enantioselektive Synthese von **4**. Näheres zu den Substraten **3** und Katalysatoren **5** siehe Text.

giert der (*S,S*)-konfigurierte Katalysator **5c** mit (*R*)-**3b** und (*S*)-**3c** des jeweiligen Racemats selektiv (man beachte die Änderung der Deskriptoren entsprechend der CIP-Konvention), während der (*R,R*)-Katalysator die umgekehrte Steereo-selektivität induziert.

Um die Eignung der IR-Kamera zum Screening unter homogenen Bedingungen zu illustrieren, wurde die Aktivität und Enantioselektivität der drei Metallkatalysatoren (*S,S*)-**5a–c** bei der Hydrolyse des Epichlorhydrins **3c** thermographisch getestet.<sup>[14]</sup> Die zeitaufgelösten Temperaturänderungen sind in Abbildung 2 gezeigt. Man erkennt, daß der Cobalt-komplex (*S,S*)-**5c** der aktivste Katalysator ist. Ferner wird das (*S*)-konfigurierte Epoxid **3c** bevorzugt hydrolysiert. Der Cr-

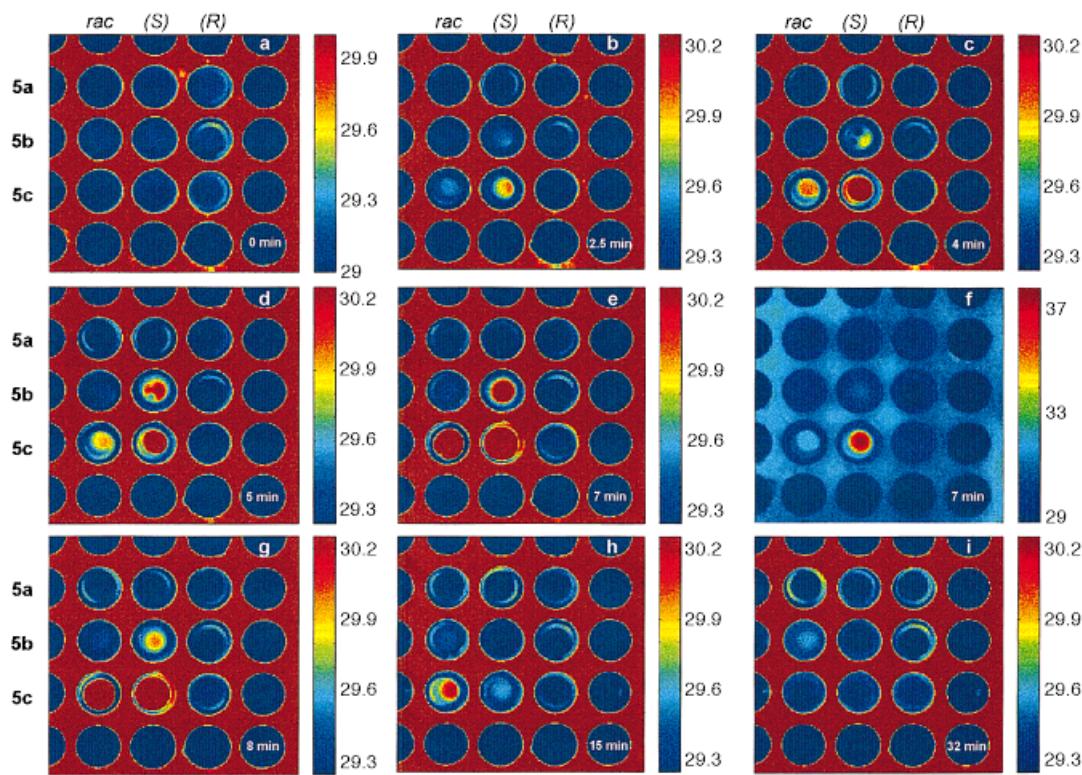


Abb. 2. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahme der Hydrolyse von **3c**, katalysiert durch die Metallkomplexe (*S,S*)-**5a–c** nach a) 0, b) 2.5, c) 4, d) 5, e) 7, f) 8, g) 15 und h) 32 min. In (f) ist das selbe Bild wie in (e) gezeigt, die Temperaturskala erstreckt sich hier aber über 10 K. Neben den Balken sind die zu den jeweiligen Farben gehörenden Temperaturen [°C] angegeben.

Katalysator (*S,S*)-**5b** katalysiert ebenfalls enantioselektiv, aber weniger aktiv, während der Mn-Komplex (*S,S*)-**5a** kaum aktiv ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die Jacobsen et al. bei der analogen Reaktion mit Benzoesäure als Nucleophil erhielten.<sup>[12]</sup> Ferner ist ersichtlich, daß die Wärmeentwicklung bei der Cobalt-katalysierten Reaktion von (*S*)-**3c** und *rac*-**3c** nach 7 Minuten so stark ist, daß bei Verwendung des kleinen Temperaturfensters (1-°C-Bereich) größere Temperaturunterschiede nicht erkennbar sind. Deshalb wurde die Größe des Temperaturfensters auf den Gesamtwert von 10 °C erweitert, mit dem Ergebnis, daß eine klare Identifizierung der „heißesten“ Reaktion möglich ist (vgl. Abb. 2e mit 2f).

Schließlich wurde die relative Substrataktivität unter Einbeziehung der drei chiralen Epoxide **3a–c** und des Cobalt-Katalysators (*S,S*)-**5c** untersucht.<sup>[15]</sup> Die in Abbildung 3a–c gezeigten Thermogramme lassen eindeutig erkennen, daß

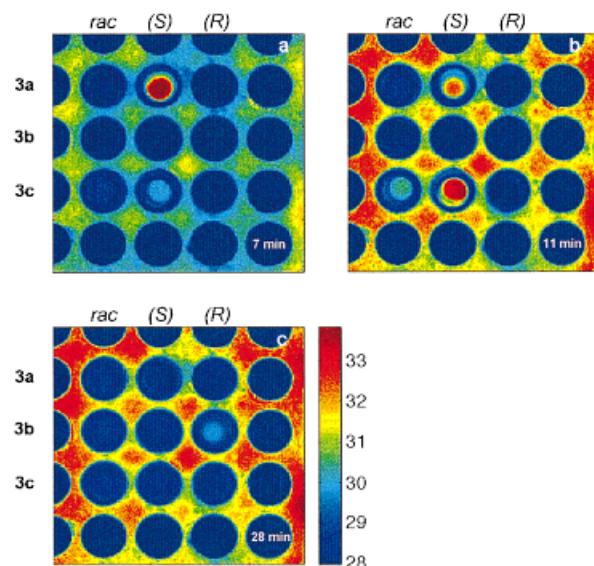


Abb. 3. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahme der Hydrolyse der Epoxide **3a–c**, katalysiert durch (*S,S*)-**5c** nach a) 7, b) 11 und c) 28 min. Neben dem Balken sind die zu den jeweiligen Farben gehörenden Temperaturen [°C] angegeben.

(*S*)-**3a**<sup>[16]</sup> das reaktivste Substrat ist, gefolgt von (*S*)-**3c** und (*R*)-**3b**. Diese relative Reaktivität von (*R*)-**3b** und (*S*)-**3c** wurde schon von Jacobsen et al. bei denselben Reaktionen im Labormaßstab beschrieben.<sup>[13]</sup>

Unsere Ergebnisse belegen, daß das zeitaufgelöste IR-thermographische Screening von Enantioselektivität bei katalytischen Reaktionen möglich ist. Da die räumliche Auflösung unproblematisch ist, sollte das Screening von großen Bibliotheken enantioselektiver Katalysatoren nun durchführbar sein. Die hier beschriebene Methode dürfte sich auch beim Studium anderer chemischer und biochemischer Reaktionen in Lösung eignen, z.B. bei der molekularen Erkennung in der Wirt-Gast-Chemie oder bei Antikörper-Antigen-Wechselwirkungen. Gegenwärtig sind wir dabei, unsere Methode unter Einbeziehung einer möglichen Quantifizierung der Aktivität und (Enantio)selektivität von Katalysatoren zu verfeinern.

Eingegangen am 19. Mai 1998 [Z11882]

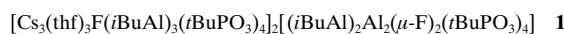
**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse • Biokatalysatoren • Homogene Katalyse • IR-Thermographie • Kombinatorische Chemie

- [1] a) D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1159–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059–1070; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; c) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345; d) *Chirality in Industry: The Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, Chichester, **1992**; e) *Chirality in Industry II: Developments in the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, Chichester, **1997**; f) A. Persidis, *Nat. Biotechnol.* **1997**, *15*, 594–595; g) R. A. Sheldon, *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*, Dekker, New York, **1993**; h) *Industrial Enzymology* (Hrsg.: T. Godfrey, S. West), 2. Aufl., Macmillan, London, **1996**.
- [2] a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17–42; c) J. S. Früchtel, G. Jung, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 347–510 (Spezialausgabe über kombinatorische Chemie); d) S. R. Wilson, A. W. Czarnick, *Combinatorial Chemistry: Synthesis and Application*, Wiley, New York, **1997**.
- [3] a) G. Liu, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7712–7713; b) 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; c) B. M. Cole, K. D. Shimizu, C. A. Krueger, J. P. A. Harrity, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1668–1671; d) C. Gennari, H. P. Nestler, U. Piarulli, B. Salom, *Liebigs Ann.* **1997**, *637*–647.
- [4] M. T. Reetz, A. Zonta, K. Schimossek, K. Liebeton, K.-E. Jaeger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2961–2963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2830–2832.
- [5] Ein alternativer rascher Photometer-Test bei Esterhydrolysen: L. E. Janes, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4560–4561.
- [6] Zur Anwendung von IR-Kameras bei der thermographischen Detektion von heterogen-katalysierten Reaktionen: a) G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1050–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1042–1043; b) P. C. Pawlicki, R. A. Schmitz, *Chem. Eng. Prog.* **1987**, *83*(2), 40–45; c) L. Lobban, G. Philippou, D. Luss, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 733–736; d) F. C. Moates, M. Soman, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801–4803; e) D. E. Bergbreiter, *Chemtracts: Org. Chem.* **1997**, *10*, 683–686; f) S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, *280*, 267–270.
- [7] Für unser System verwendeten wir eine AIM-256-IR-Kamera (AIM, Heilbronn) mit einem PtSi-FPA-Detektor und einer Germaniumlinse. Dieses Detektorsystem ist empfindlich für IR-Strahlung im Bereich von 3–5 µm und kann Temperaturänderungen von 10–100 mK detektieren, je nach Bedingungen.
- [8] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644–2647.
- [9] Ein kommerziell erhältlicher Eppendorf-Thermomixer wurde so modifiziert, daß der obere Teil durch einen Aluminiumsockel mit zylindrischen Löchern für Glasgefäße (Durchmesser 8 mm, Höhe 35 mm) ersetzt wurde.
- [10] a) A. L. E. Larsson, B. A. Persson, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1256–1258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1211–1212; b) M. T. Reetz, A. Zonta, J. Simpelkamp, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 373–376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 301–303.
- [11] Bei diesem Experiment wurden äquimolare Lösungen bestehend jeweils aus 100 µL (*R*)-**1**, (*S*)-**1** und *rac*-**1** und 100 µL Vinylacetat in Toluol hergestellt, wobei drei verschiedene Konzentrationen verwendet wurden: 0.5 M, 1 M und 2 M.
- [12] a) J. F. Larrow, S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7420–7421; b) S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7937–7940; c) E. N. Jacobsen, F. Kakiuchi, R. G. Konsler, J. F. Larrow, M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 773–776.
- [13] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936–938.

- [14] Für das Katalysator-Screening bei der Hydrolyse des Epichlorhydrins **3c** wurde eine Mischung aus jeweils 60.0 µmol (*S,S*)-**5a**, (*S,S*)-**5b** und (*S,S*)-**5c** in 1 mL Toluol und 120 µmol Essigsäure (7.21 mg, 6.86 µL) im offenen Kolben 1 h gerührt. Nach Entfernung des Solvens wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Jeder der so aktivierten Katalysatoren (*S,S*)-**5a–c** wurde in 300 µL Toluol gelöst und auf drei Reaktionsbehälter verteilt. **3c** (1.00 mmol, 92.5 mg, 78.4 µL) wurde zugegeben. Wie zuvor wurde die Temperaturkalibrierung im Bereich von 24–39 °C durchgeführt. Die Reaktionen wurden durch Zugabe von Wasser (0.55 Äquiv., 0.55 mmol, 9.9 µL) bei 27 °C initiiert. Das Screening wurde wie bei den ersten Experimenten durchgeführt, jedoch bei verlängerten Detektionszeiten (10 s mit jeweils 500 Aufnahmen).
- [15] Zum Screening der Substratreaktivität wurde (*S,S*)-**5c** wie beschrieben aktiviert. Die 9 Vertiefungen der Mikrotiterplatte wurden mit aliquoten Lösungen bestehend aus 2.00 µmol des Katalysators in 100 µL Toluol beschickt. Die drei Epoxide **3a–c**, jeweils in der (*R*)-, (*S*)- und *rac*-Form, wurden zugegeben (Abb. 3). Die Mischungen enthielten die Epoxide in einer Konzentration von 3.95 M in Toluol bei einem Endvolumen von 253 µL. Die Reaktionen wurden durch Zugabe von Wasser (9.9 µL) gestartet. Die Detektionszeit betrug 10 s, wobei je 500 Bilder gemittelt wurden.
- [16] **3a** war nicht Teil der ursprünglichen Jacobsen-Studie.<sup>[12, 13]</sup>

(AFI,<sup>[8]</sup> LTA,<sup>[10]</sup> AST,<sup>[11]</sup> GIS<sup>[12]</sup> und CHA<sup>[13]</sup>), Gallophosphate (LTA,<sup>[8]</sup> CLO,<sup>[14]</sup> CHA<sup>[15]</sup> und ULM-*n*-Verbindungen<sup>[16]</sup>) und Indiumphosphate, wie kürzlich gezeigt wurde.<sup>[17]</sup> Ähnliche Beispiele sind mit Übergangsmetallzentren dotierte Alumo-phosphate (CrAPO-5,<sup>[18]</sup> CoAPO-34<sup>[19]</sup>) sowie mikroporöse oxyfluorierte Metallophosphate von Vanadium<sup>[20]</sup> und Eisen.<sup>[21]</sup> Interessant ist, daß Fluorid auch Phosphorzentren koordinieren kann und Fluorophosphate bildet (Zn<sup>[22]</sup>).

Das Interesse an der Entwicklung rationaler Synthesen für Alumo- und Gallophosphate hat zugenommen. Um dieses Ziel zu erreichen, haben wir, wie auch andere Forschungsgruppen, die Strategie der molekularen Baueinheiten verwendet, nach der in organischen Lösungsmitteln lösliche Alumo- und Gallophosphatcluster mit reaktiven Gruppen und definierten Formen miteinander zu ausgedehnten dreidimensionalen Strukturen reagieren sollen. Nach dieser Methode sollen durch die Eigenschaften der eingesetzten Baueinheiten Porengrößen und -form bestimmt werden. Wir haben die Gruppe bekannter molekularer Modelle der sekundären Baueinheiten (secondary building units, SBUs) von Alumo- und Gallophosphaten, die in ausgedehnten dreidimensionalen Strukturen dieser Materialien vorhanden sind, erweitert<sup>[23]</sup> und die bekannten Verbindungen, die Modelle für Einfachvierringe (4R oder 4)<sup>[24–28]</sup> und Doppelvierringe (D4R oder 4-4) sind,<sup>[28–31]</sup> um Doppelsechsringe (D6R oder 6-6)<sup>[32]</sup> und Einfachsechsringe (6R oder 6)<sup>[33]</sup> ergänzt. Hier berichten wir über die Synthese sowie die strukturelle und spektroskopische Charakterisierung des Alumophosphatclusters **1**, der zwei tricyclische, überdachte Sechsringeinheiten (C6R oder 6≡1) und eine zentrale würfelartige Einheit (D4R) enthält, in der terminal und verbrückende Fluoridionen eingebaut sind (FAl(*μ*-F)<sub>2</sub>AlF).



Die Umsetzung von THF-Lösungen von Cs(iBu<sub>3</sub>AlF)<sup>[34]</sup> mit *tert*-Butylphosphonsäure in äquimolaren Mengen liefert **1** als farblose, blockförmige Kristalle in 25 % Ausbeute. Die Reaktionslösung enthält mehrere Nebenprodukte. Eines ist <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zufolge kubisches [(iBuAlO<sub>3</sub>PtBu)<sub>4</sub>] **2**.<sup>[29]</sup> Die Struktur von **1** im Kristall konnte röntgenographisch aufgeklärt werden (Abb. 1).<sup>[35]</sup> Der Cluster besteht aus einem zentralen, würfelartigen Al<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(*μ*-F)<sub>2</sub>-Kern und zwei peripheren, tricyclischen Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Einheiten. Diese beiden überdachten Sechsringe stehen miteinander über eine kristallographisch bedingte C<sub>2</sub>-Achse in Beziehung, die durch die verbrückenden Atome F1 und F2 in der zentralen Einheit verläuft. Die überdachten Sechsringe sind isoelektronisch mit dem [Al<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>]<sup>3-</sup>-Strukturmotiv, das in Alumophosphat-Schichtverbindungen vorhanden ist,<sup>[7b]</sup> und die C6R-Baueinheit wurde auch in dreidimensionalen Gerüsten vom BPH-<sup>[36]</sup> und AFS-Typ<sup>[23]</sup> nachgewiesen. Der zentrale Würfel und die beiden überdachten Sechsringe sind über Dreiecke aus Cs-Atomen verbunden, die sich sandwichartig zwischen diesen beiden Baueinheiten befinden. Diese Cs-Atome wechselwirken mit den drei terminalen Phosphonatsauerstoffatomen der C6R-Einheiten und ebenso mit den terminal gebundenen Fluoridionen F3 sowie vier verbrückenden Sauerstoffatomen des zentralen Kerns. Wir berichteten kürzlich über ähnliche

## Ein molekulares Modell für Alumophosphate mit Fluorid als strukturdirezierendem und mineralisierendem Agens\*\*

Yu Yang, Jiri Pinkas, Martina Schäfer und Herbert W. Roesky\*

Professor Ernst Otto Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet

Mikroporöse Materialien wie Zeolithe, Alumo- und Gallophosphate sowie deren übergangsmetallhaltige Analoga werden derzeit intensiv untersucht. Neben den traditionellen Anwendungen dieser Materialien – als großen- sowie formselektive Katalysatoren,<sup>[1]</sup> Molekularsiebe, Adsorbentien und Ionenaustauscher – gibt es neue Verwendungsmöglichkeiten als Reaktionsräume mit molekularen Dimensionen,<sup>[2]</sup> als hochgeordnete Matrizen zur Herstellung optoelektronischer, nanometergroßer Schalter<sup>[3]</sup> und Sensoren<sup>[4]</sup> sowie als Gußformen zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben.<sup>[5]</sup> Hergestellt werden diese Materialien vorwiegend durch Hydrothermalsynthesen in wässrigen und seit neuerer Zeit auch in nichtwässrigen Lösungsmittelsystemen.<sup>[6, 7]</sup> Wichtige Fortschritte bei den Synthesen wurden durch den Einsatz von HF erzielt. Die Fluoridionen fungieren als Mineralisierungsreagens, sie wirken strukturdirezierend<sup>[8]</sup> und fördern die Bildung großer Kristalle von Molekularsieben.<sup>[9]</sup> Häufig ist kein Fluorid im Produkt vorhanden. Allerdings koordinieren Fluoridionen die Metallzentren einiger Alumophosphate

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Y. Yang, Dr. J. Pinkas, Dr. M. Schäfer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Fax: (+49) 551-393-373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. J.P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.