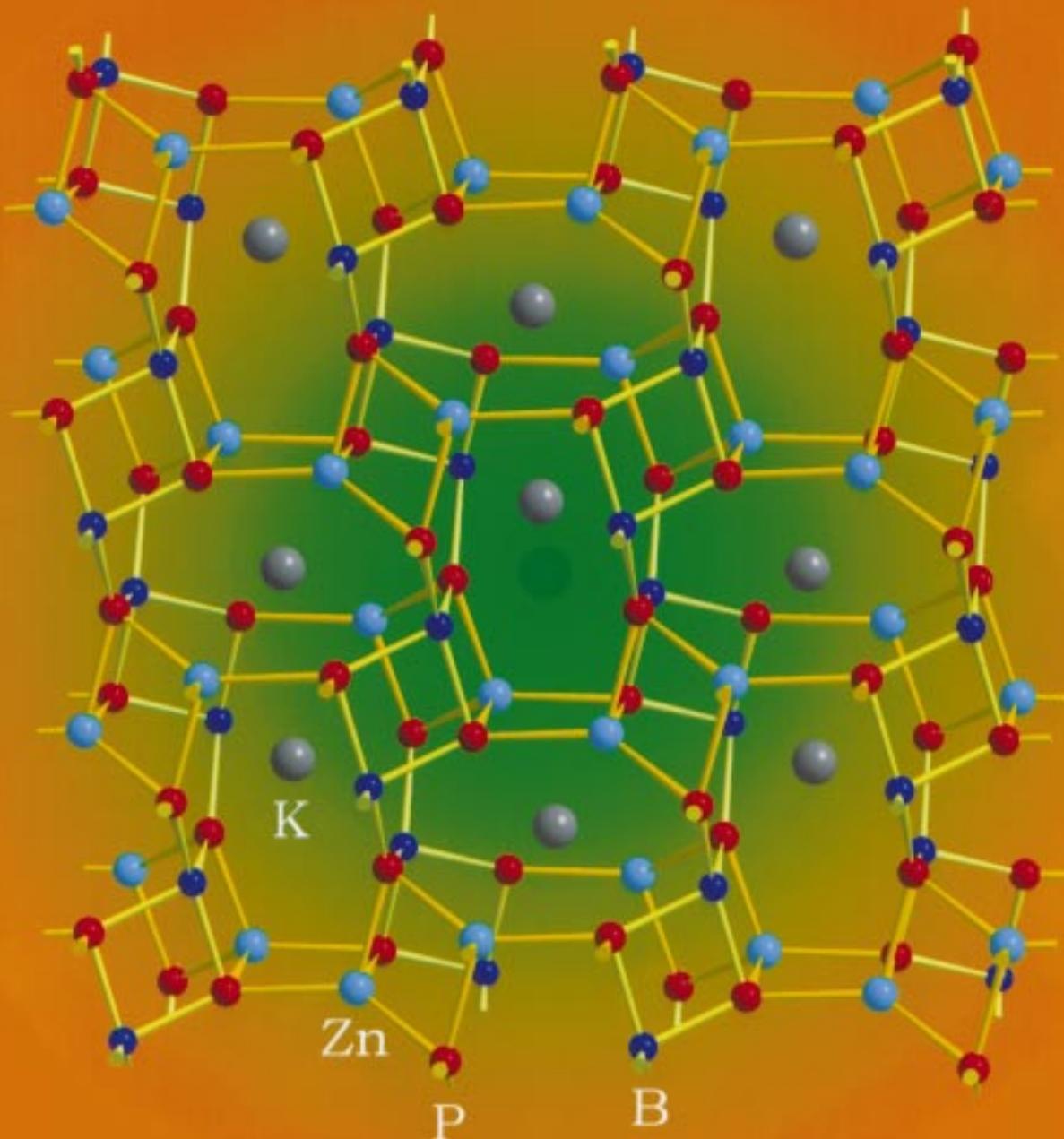


K[ZnBP₂O₈]



Metalloborophosphate eröffnen den Zugang zu neuen Systemen mit mikroporösen Strukturen. Die Tetraedergerüste von Zinkoborophosphaten weisen eine enge Verwandtschaft zu den Topologien der Anionenteilstrukturen in Feldspäten und Gismondin auf. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

K[ZnBP₂O₈] und A[ZnBP₂O₈] (A = NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺): Zinkoborophosphate als neue Klasse von Verbindungen mit Tetraeder-Gerüststrukturen**

Rüdiger Kniep,* Gerd Schäfer, Holger Engelhardt und Insan Boy

Materialien auf der Basis von Alumosilicat-Käfigstrukturen (z.B. die Zeolith-Familie) werden hinsichtlich ihres Anwendungspotentials als Katalysatoren, Molekularsiebe und Ionentauscher schon seit geraumer Zeit auf breiter Basis untersucht.^[1] In den letzten Jahren konzentriert sich das Interesse an mikroporösen und Zeolith-analogen Systemen verstärkt auf Aluminiumphosphate^[2] und substituierte Varianten^[3] sowie auf Zinko-,^[4] Beryllo-,^[5] Gallium/Gallo-^[6] und Zinkogalophosphate.^[7] Auch ein mikroporöses Zinkborat^[8] ist bekannt. Borophosphate werden dagegen erst seit jüngster Zeit systematisch untersucht.^[9] Dies ist erstaunlich und bemerkenswert zugleich, da die Auswirkung der Substitution von Aluminium und/oder Silicium durch Bor in zeolithischen Molekularsieben, wie z.B. in Bor/MFI-Zeolith, in technischen Verfahren bereits seit längerem bekannt ist.^[10]

Unsere Bemühungen zur systematischen Entwicklung einer Strukturchemie der Borophosphate^[11] führten zu einem breiten Spektrum neuer Verbindungen mit ganz unterschiedlichen Anionenteilstrukturen, wie oligomeren Einheiten,^[12] Ketten,^[9, 13] Bändern,^[14] Schichten^[15] und dreidimensionalen Gerüsten.^[16] In wasserhaltigen Borophosphaten mit Kettenstrukturen und molaren B:P-Verhältnissen >1 ist Bor sowohl tetraedrisch als auch trigonal-planar von Sauerstoff koordiniert.^[11, 13] Mit der Synthese von K[ZnBP₂O₈] und A[ZnBP₂O₈] (A = NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺)^[17] gelang uns nun eine Erweiterung der chemischen Vielfalt von Verbindungen mit Tetraeder-Gerüststrukturen. Die hier vorgestellten Zinkoborophosphate enthalten Tetraeder-Netze, deren Topologien eine enge Verwandtschaft zu Tecto-Alumosilicaten (Feldspat-Familie und Gismondin) aufweisen.

Als charakteristische Basiseinheiten in den Kristallstrukturen von K[ZnBP₂O₈] und A[ZnBP₂O₈] (A = NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺)^[18] werden Baugruppen aus Viererringen gebildet, in denen Borat-, Phosphat- und Zinkat-Tetraeder über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Diese treten in drei geordneten Varianten auf (Abbildung 1, rechts): Viererringe

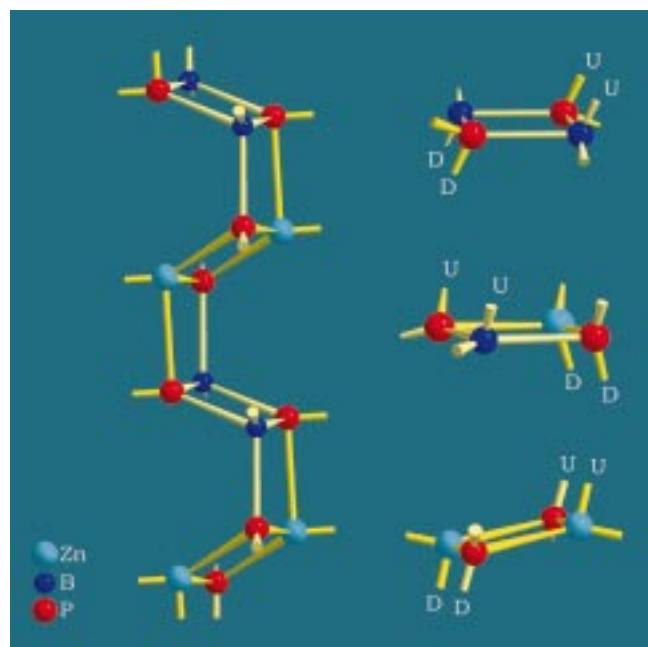


Abbildung 1. Topologie, Konformation und Verknüpfung von Tetraeder-Viererring-Zentren in Zinkoborophosphaten. Rechts: Viererringe in den Kristallstrukturen von K[ZnBP₂O₈] und A[ZnBP₂O₈] (A = NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺). Links: Kurbelwellenartige Viererring-Bänder, die in beiden Kristallstrukturen auftreten. Weitere Erläuterungen im Text.

aus zwei Borat- und zwei Phosphat-Tetraedern, aus zwei Phosphat- und zwei Zinkat-Tetraedern oder aus einem Borat-, einem Zinkat- und zwei Phosphat-Tetraedern. Eine Verknüpfung von Borat- und Zinkat-Tetraedern wird vermieden. Alle Viererring-Systeme weisen, bezogen auf die Ausrichtung der Tetraederspitzen, die Konformation UUDD (up-up-down-down) auf. Derartige, als sekundäre Baueinheiten (secondary building units, SBU) bezeichnete Viererring-Baugruppen bilden die Basis für die strukturelle Beschreibung einer großen Gruppe von Tecto-Alumosilicaten, zu denen unter anderem die Feldspäte gehören.^[19] Bindungslängen und -winkel der BO₄⁻, PO₄⁻ und ZnO₄⁻-Gruppen in den Titelverbindungen entsprechen bekannten Werten aus Zinkophosphaten^[4] oder Borophosphaten.^[20]

Die Vernetzung der Viererring-Systeme untereinander führt in einem ersten formalen Schritt zu 4.8²-Netzen,^[21] von denen ausgehend die Topologie der Raumnetzverbände abzuleiten ist. Der komplexe Raumnetzverband in den Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen A[ZnBP₂O₈] (A = NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺) enthält ein Konformationsmuster der 4.8²-Netze, welches auch in Gismondin (Ca[Al₂Si₂O₈]·4H₂O)^[22] vorliegt. Am Aufbau der Netze sind dabei nur die Viererringe Zn-P-Zn-P und P-B-P-B beteiligt, welche dann über Zinkat- mit Phosphat- bzw. über Borat- mit Phosphat-Tetraedern verbunden werden. Die Viererringe mit drei unterschiedlichen Tetraederzentren Zn-P-B-P resultieren aus der Verknüpfung der Netze untereinander. Als weiteres Bauelement ergeben sich bei dieser Art der Verknüpfung kurbelwellenartige Viererring-Bänder, die entlang [101] verlaufen (Abbildung 1, links). Abbildung 2 zeigt das dreidimensionale Strukturgerüst am Beispiel von NH₄[ZnBP₂O₈] sowie die charakteristischen 4.8²-Netze mit Gismondin-Topologie (IZA-

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Ing. I. Boy
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität
D-64289 Darmstadt
Fax: (+49) 6151-166029
E-mail: boy@ac.chemie.tu-darmstadt.de
kniep/zuecker@cpfs.mpg.de

Dipl.-Ing. G. Schäfer, Dipl.-Ing. H. Engelhardt
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
im VEM Sachsenwerk
D-01257 Dresden
Fax: (+49) 351-208-4502
E-mail: engelhar@cpfs.mpg.de
schaefer@cpfs.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung, Düsseldorf, und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau Prof. Dr. B. Eisenmann, Darmstadt, danken wir für hilfreiche Diskussionen.

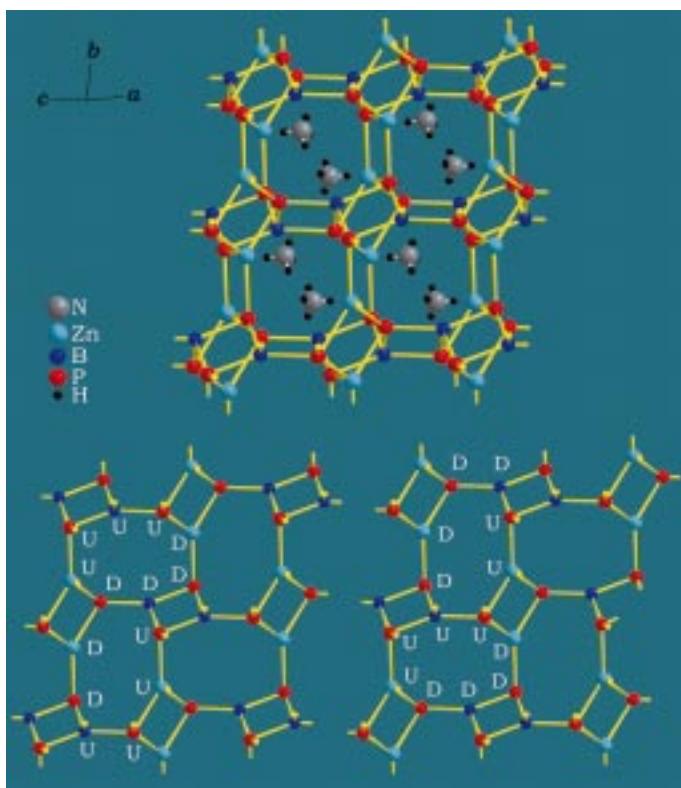


Abbildung 2. Gismondin-analoge Verknüpfung von Tetraederzentren in der Kristallstruktur von $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Oben: Topologie der Gerüststruktur (Blickrichtung entlang etwa [101]). Unten: 4.8²-Netze. Weitere Erläuterungen im Text.

Strukturbezeichnung GIS).^[23] Entlang [101] sind die Netze in der Abfolge ABAB miteinander verknüpft. Der resultierende Raumnetzverband ist offensichtlich sehr flexibel und wird in einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen, wie z.B. SAPO-43,^[24] NaP-,^[25] CaP-Zeolithen^[26] und Zinkogalophosphaten (T)[ZnGaP₂O₈] (T = CN₃H₅ und C₄NH₉)^[27] realisiert. Die minimalen/maximalen Öffnungen der Achtringe (Abstände O···O) betragen 351/896 (NH₄-Phase), 308/885 (Rb-Phase) und 313/891 pm (Cs-Phase). Rb⁺- und Cs⁺-Ionen in den Hohlräumen sind siebenfach von Sauerstoff in Form unregelmäßiger Polyeder umgeben. In der Kristallstruktur der Ammoniumverbindung fixieren Wasserstoffbrücken N-H···O (N···O 288–307 pm) zu Sauerstoff-Funktionen benachbarter Tetraeder das Komplexkation. Die Tetraedernetzdichte (framework density (FD): Zahl der tetraedrisch koordinierten Atome in einem Volumen von 1000 Å³)^[28] der isotypen Verbindungen liegt im Bereich von 21.4–22.8 und ähnelt damit der Gerüstdichte von Cristobalit (23.0).^[29] Differenzthermoanalytische/thermogravimetrische Untersuchungen (Netzsch STA 409EP, Aufheizgeschwindigkeit 5 K min⁻¹, offenes System, Luft) deuten auf eine bemerkenswerte thermische Stabilität der Verbindungen: 480°C ($\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$), 850°C (Rb[ZnBP₂O₈]) und 940°C (Cs[ZnBP₂O₈]).

Die Kristallstruktur von K[ZnBP₂O₈] ist über 4.8²-Netze mit Feldspat-Topologie zu beschreiben. Wie auch in den zuvor behandelten Verbindungen werden zunächst und formal Netze aus Viererringen Zn-P-Zn-P und P-B-P-B gebildet. Abbildung 3 zeigt das dreidimensionale Gerüst von

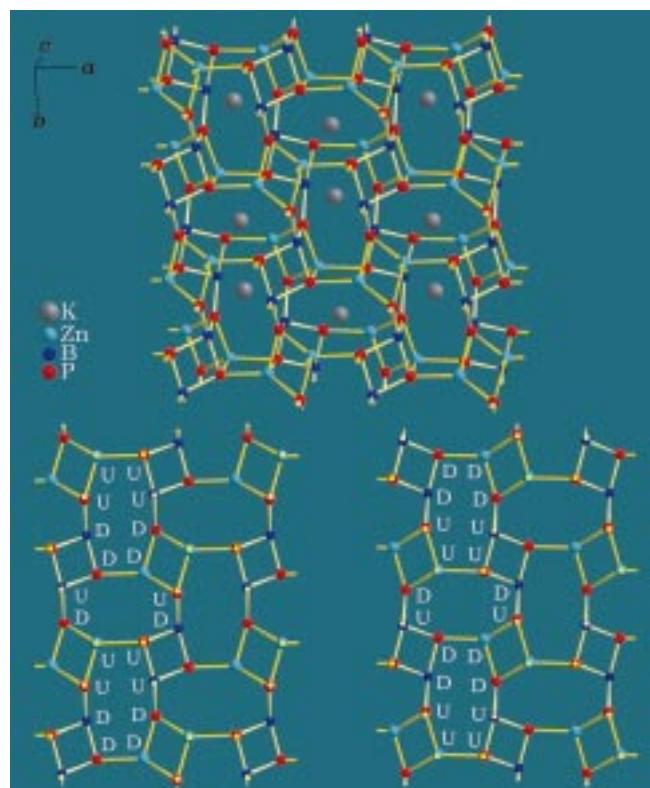


Abbildung 3. Zur Kristallstruktur von K[ZnBP₂O₈]. Oben: Topologie der Gerüststruktur (Verknüpfung der Tetraederzentren). Unten: Feldspat-analoge 4.8²-Netze. Weitere Erläuterungen im Text.

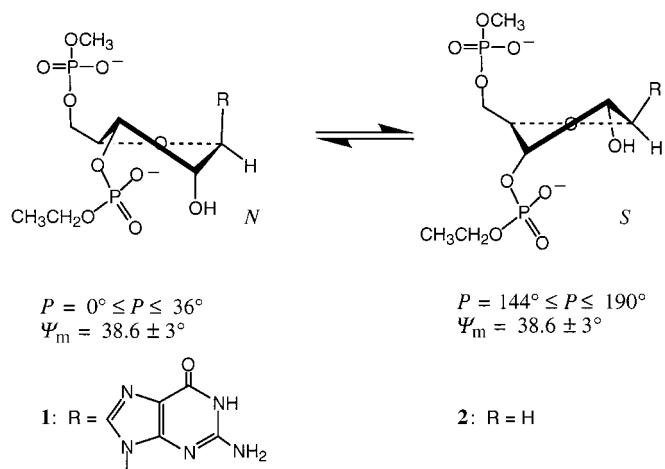
K[ZnBP₂O₈] sowie die charakteristischen 4.8²-Netze mit Feldspat-Topologie, deren elliptische Achtringe-Systeme aus vier Phosphat-, zwei Borat- und zwei Zinkat-Tetraedern aufgebaut werden. Die Verknüpfung der Netze entlang [001] entspricht der Abfolge AĀĀĀ mit Ā als Symbol für ein in der Ausrichtung invertiertes Netz. Die besondere Art der Verknüpfung führt zu Achtring-Kanälen, in denen die Kalium-Ionen unregelmäßig acht- und zehnfach von Sauerstoff umgeben sind. Auch hier resultieren kurbelwellenartige Viererring-Bänder, die entlang [001] verlaufen (Abbildung 1, links). Die Netzverknüpfung AĀĀĀ ist neu. In der Feldspat-Familie (z.B. Anorthit (Ca[Al₂Si₂O₈]))^[30] werden die 4.8²-Netze nach dem Muster ABAB verknüpft. Die minimalen/maximalen Öffnungen der elliptischen Achtringe von K[ZnBP₂O₈] (Abstände O···O) betragen 296/930 pm. Die Tetraedernetzdichte (siehe oben) von K[ZnBP₂O₈] beträgt 23.6. Die Verbindung ist bis 822°C thermisch stabil.

Anhand der vorgestellten Verbindungen wird deutlich, daß mit Metallo-Borophosphaten Anionenteilstrukturen realisiert werden können, welche die Tür zu tatsächlich mikroporösen Systemen öffnen. Von Bedeutung ist sicher auch, daß die an den Anionenverbänden beteiligten Elemente in geordneter Verteilung vorliegen. Die nächsten Generationen dieser Verbindungsklasse werden voraussichtlich redoxaktive Übergangsmetalle enthalten. Zudem sollte die Möglichkeit im Auge behalten werden, dreifach koordiniertes Bor in die Anionenteilstrukturen zu integrieren.

Eingegangen am 16. Juli 1999 [Z13734]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3642–3644

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [2] a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147; b) E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351–1358.
- [3] a) P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, *388*, 735–741; b) M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 636–663.
- [4] a) R. L. Bedard (UOP Inc. USA), US 005302362, **1994**; b) W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 691–700; c) W. T. A. Harrison, L. Hannoman, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 663–665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 640–641; d) S. B. Harmon, S. C. Sevov, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3020–3023.
- [5] T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature* **1991**, *349*, 508–510.
- [6] a) M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320–323; b) T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 403–415; c) A. M. Chippindale, A. R. Cowley, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 271–279.
- [7] a) X. Bu, T. E. Gier, P. Feng, G. D. Stucky, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *20*, 371–379; b) A. R. Cowley, A. M. Chippindale, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *28*, 163–172.
- [8] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 788–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 724–726.
- [9] R. Kniep, G. Gözel, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 749–751.
- [10] a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, in *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites* (Hrsg.: L. V. Rees), Heyden, Philadelphia, **1980**, S. 40–48; b) G. Coudurier, J. C. Védrine, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1389–1396; c) R. A. Van Nordstrand, D. S. Santilli, S. I. Zones in *Synthesis of Microporous Materials, Vol. 1: Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. E. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 373.
- [11] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2930–2934.
- [12] a) I. Boy, G. Cordier, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, *213*, 29–30; b) I. Boy, G. Cordier, B. Eisenmann, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 165–170; c) I. Boy, G. Cordier, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1440–1444; d) C. Hauf, I. Boy, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 3–4.
- [13] a) C. Hauf, T. Friedrich, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 446; b) C. Hauf, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 705–706; c) C. Hauf, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 707–708; d) C. Hauf, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, *212*, 313–314; e) I. Boy, C. Hauf, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 631–633; f) R. Kniep, I. Boy, H. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1512–1516.
- [14] a) R. Kniep, H. G. Will, I. Boy, C. Röhr, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1052–1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1013–1014; b) I. Boy, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 895–898.
- [15] a) R. Kniep, H. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1291–1297; b) R. Kniep, G. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [16] C. Hauf, R. Kniep, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 1432–1435.
- [17] Die Titelverbindungen $K[ZnBP_2O_8]$ und $A[ZnBP_2O_8]$ ($A = NH_4^+$, Rb^+ , Cs^+) wurden unter milden hydrothermalen Bedingungen in Teflonautoklaven (Innenvolumina 20 mL) hergestellt. Hierzu wurden die Edukte (siehe unten) in 10 mL demineralisiertem Wasser auf ca. 80°C erhitzt und unter Rühren mit 85proz. H_3PO_4 versetzt, bis die Komponenten vollständig gelöst waren. Die klaren Lösungen wurden auf ca. 15–20 mL zu einem hochviskosen Gel eingeengt. Die pH-Werte lagen zwischen 1 bis 1.5. Die hochviskosen Gele wurden in Teflonautoklaven (Füllungsgrad 60–80%) überführt und bei ca. 170°C im Trockenschrank drei bis vier Tage gelagert. Die kristallinen Reaktionsprodukte wurden im Vakuum abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Einkristalle mit etwa monoklinem Habitus wachsen unter diesen Bedingungen bis zu einer Größe von 0.8 mm. Eingesetzte Edukte für die Synthesen: a) $K[ZnBP_2O_8]$: 0.65 g ZnO , 2.44 g $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, 2.2 g K_2HPO_4 (molares Verhältnis 1:1:2), 5.5 mL 85proz. H_3PO_4 , Füllungsgrad 60%; b) $NH_4[ZnBP_2O_8]$: 2.33 g ZnO , 0.99 g B_2O_3 , 7.55 g $(NH_4)_2HPO_4$ (molares Verhältnis 2:1:4), 6 mL 85proz. H_3PO_4 , Füllungsgrad 70%; c) $Rb[ZnBP_2O_8]$: 7.62 g $RbOH$, 3.02 g ZnO , 1.29 g B_2O_3 (molares Verhältnis 2:2:1), 9 mL 85proz. H_3PO_4 , Füllungsgrad 65%; d) $Cs[ZnBP_2O_8]$: 8.6 g $CsOH$, 2.33 g ZnO , 0.99 g B_2O_3 , (molares Verhältnis 2:2:1), 7.1 mL 85proz. H_3PO_4 , Füllungsgrad 90%.
- [18] a) Kristallstrukturbestimmungen: Diffraktometer: Philips PW 1100 (aktualisiert von Stoe) für $K[ZnBP_2O_8]$, Siemens P4 für $A[ZnBP_2O_8]$ ($A = NH_4^+$, Rb^+ , Cs^+); Mo_{Ka} -Strahlung; Graphitmonochromator; Meßbereich $5 \leq 2\theta \leq 60$; Korrekturen: Lorentz, Polarisation und Absorption (Ψ -Scan); Strukturlösung: Direkte Methoden; Strukturverfeinerung: Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden; Programm paket SHELX-97 (G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**); anisotrope Auslenkungsparameter (außer für N und H). Positionen der H-Atome in $NH_4[ZnBP_2O_8]$ aus Differenz-Fourier-Synthesen, Verfeinerung mit Restraints (N-H-Abstände auf 0.86 Å, H-N-H-Winkel nahe Tetraederwinkel und $U_{iso}(H) = 1.2 \cdot U_{iso}(N)$); b) Kristallstrukturdaten: 1) $K[ZnBP_2O_8]$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 1261.7(5)$, $b = 1277.3(6)$, $c = 841.5(3)$ pm, $\beta = 91.25(3)$, $V = 1355.8(1)$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{ber.} = 2.991$ g cm $^{-3}$; $\mu(Mo_{Ka}) = 4.72$ mm $^{-1}$; Reflexe: 4110 gemessen, 1978 unabhängig, 1586 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; 119 freie Parameter; GOF = 0.954; R -Werte für $F_o > 4\sigma(F_o)$: $R1 = 0.0273$, $wR2 = 0.0630$; max./min. Restelektronendichte: 0.519/–0.554 $\times 10^{-6}$ e pm $^{-3}$. 2) $A[ZnBP_2O_8]$ ($A = NH_4^+$, Rb^+ , Cs^+): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $NH_4[ZnBP_2O_8]$: $a = 743.7(1)$, $b = 761.2(1)$, $c = 785.0(1)$ pm, $\alpha = 119.05(2)$, $\beta = 101.59(1)$, $\gamma = 103.43(1)$, $V = 351.18(9)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 2.687$ g cm $^{-3}$; $\mu(Mo_{Ka}) = 3.969$ mm $^{-1}$; Reflexe: 4758 gemessen, 1968 unabhängig, 1892 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; 121 freie Parameter; GOF = 1.162; R -Werte für $F_o > 4\sigma(F_o)$: $R1 = 0.0224$, $wR2 = 0.0628$; max./min. Restelektronendichte: 0.801/–0.720 $\times 10^{-6}$ e pm $^{-3}$. $Rb[ZnBP_2O_8]$: $a = 743.9(2)$, $b = 763.9(2)$, $c = 786.1(2)$ pm, $\alpha = 118.82(2)$, $\beta = 101.73(2)$, $\gamma = 103.51(2)$, $V = 353.4(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 3.304$ g cm $^{-3}$; $\mu(Mo_{Ka}) = 10.779$ mm $^{-1}$; Reflexe: 3752 gemessen, 1878 unabhängig, 1616 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; 118 freie Parameter; GOF = 1.073; R -Werte für $F_o > 4\sigma(F_o)$: $R1 = 0.0283$, $wR2 = 0.0674$; max./min. Restelektronendichte: 1.63/–1.04 $\times 10^{-6}$ e pm $^{-3}$. $Cs[ZnBP_2O_8]$: $a = 750.6(2)$, $b = 791.4(2)$, $c = 803.8(2)$ pm, $\alpha = 118.05(2)$, $\beta = 102.96(2)$, $\gamma = 104.50(2)$, $V = 373.9(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 3.545$ g cm $^{-3}$; $\mu(Mo_{Ka}) = 8.520$ mm $^{-1}$; Reflexe: 4022 gemessen, 2010 unabhängig, 1457 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; 118 freie Parameter; GOF = 1.057; R -Werte für $F_o > 4\sigma(F_o)$: $R1 = 0.0488$, $wR2 = 0.1084$; max./min. Restelektronendichte: 1.47/–1.55 $\times 10^{-6}$ e pm $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410869, CSD-410870, CSD-410871 und CSD-410872 angefordert werden.
- [19] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [20] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in den Kristallstrukturen: a) $K[ZnBP_2O_8]$: B–O 145–147, P–O 150–156, Zn–O 192–196, K–O 274–325; O–B–O 103–114, O–P–O 102–114, O–Zn–O 95–115, B–O–P 132–141, P–O–Zn 120–138; b) $NH_4[ZnBP_2O_8]$: B–O 146–148, P–O 151–156, Zn–O 193–195, N–H 79–88, N–H–O 288–307; O–B–O 105–113, O–P–O 105–113, O–Zn–O 106–113, B–O–P 128–135, P–O–Zn 123–128, N–H–O 125–155; c) $Rb[ZnBP_2O_8]$: B–O 145–148, P–O 150–156, Zn–O 192–195, Rb–O 295–328; O–B–O 105–114, O–P–O 105–115, O–Zn–O 105–118, B–O–P 128–136, P–O–Zn 121–128; d) $Cs[ZnBP_2O_8]$: B–O 146–148, P–O 150–156, Zn–O 192–195, Cs–O 313–348; O–B–O 105–113, O–P–O 104–116, O–Zn–O 102–120, B–O–P 129–137, P–O–Zn 125–128.
- [21] a) J. V. Smith, F. Rinaldi, *Mineral. Mag.* **1962**, *33*, 202–212; b) J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182.
- [22] a) K. Fischer, *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 664–672; b) G. Artioli, R. Rinaldi, Å. Kvick, J. V. Smith, *Zeolites* **1986**, *6*, 361–366.
- [23] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Elsevier, London **1996**, S. 108.
- [24] M. Helliwell, V. Kaucic, G. M. T. Cheetham, M. M. Harding, B. M. Kariuki, P. J. Rizkallah, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 413–420.
- [25] B. R. Albert, A. K. Cheetham, J. A. Stuart, C. J. Adams, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 133–142.
- [26] B. R. Albert, A. K. Cheetham, C. J. Adams, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 127–132.

- [27] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, K. J. Peacock, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 133–141.
 [28] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146–147.
 [29] D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 274–298.
 [30] a) C. J. E. Kempster, H. D. Megaw, E. W. Radoslovich, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1005–1017; b) C. J. E. Kempster, H. D. Megaw, E. W. Radoslovich, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1017–1035.



Die Übertragung des elektronischen Charakters von Guanin-9-yl bewirkt die Torsionen des Zucker-Phosphat-Rückgrats in Guanosin-3',5'-bisphosphat**

Parag Acharya, Anna Trifonova,
 Christophe Thibaudeau, András Földesi und
 Jyoti Chattopadhyaya*

Die intrinsische Dynamik und die strukturelle Flexibilität von Nucleinsäuren,^[1a] die sich in ihren spezifischen biologischen Funktion manifestieren, sind das Ergebnis des Zusammenwirkens ihrer drei wesentlichen Komponenten: der Pentofuranose, der Nucleobase und der Phosphodiester-Einheit. Wir haben schon früher gezeigt, daß das Wechselspiel zwischen stereoelektronischen *gauche*-^[2a,e,g,h] und anomeren Effekten^[2g,h,j] den energetischen Antrieb für das Pseudorotationsgleichgewicht zwischen den beiden Zuständen des *N*-Typs („nord“, C2'-*exo*-C3'-*endo*) und des *S*-Typs („süd“, C3'-*exo*-C2'-*endo*) bildet^[1a, 2b,g, 3] (*N*↔*S*, Schema 1). Diese Arbeiten haben anschließend zu einer detaillierten Aufschlüsselung^[2] verschiedener *gauche*- und anomerer Effekte geführt, die durch die elektronische Natur verschiedener Substituenten am Pentosezucker bestimmt werden. Die chemische Natur vieler dieser Zuckersubstituenten (insbesondere des Aglycons und des Phosphats) können durch den pH-Wert des Mediums sowie durch die zwischen dem Nucleotid und den in der Lösung vorhandenen Liganden gebildeten Komplexe verändert und moduliert werden.

Wir berichten hier über unsere Untersuchungen zur pD-abhängigen Konformation des Guanosin-3',5'-bisphosphats EtpGpMe **1** als Modell für die zentrale Nucleotideinheit eines Trinucleosiddiphosphats in einer einzelsträngigen RNA. Eine

Schema 1. Schematische Darstellung des dynamischen *N*↔*S*-Pseudorotationsgleichgewichts^[1a, 2b, g, 3] mit zwei Zuständen für die β-D-Pentofuranose-Einheit, das über den *gauche*- und den anomeren Effekt durch die Art und die relative Orientierung der Substituenten beeinflußt wird.^[2, 3a] *P* = Phasenwinkel, Ψ_m = Amplitude der Wellung.

vollständige gegenseitige Abhängigkeit in bezug auf die bevorzugte Konformation wurde für das *N*↔*S*-Pseudorotationsgleichgewicht des Zuckers^[1a, 2] und das $\varepsilon^t \rightleftharpoons \varepsilon^-$ -Gleichgewicht der Phosphatgruppe^[1a, 2j] in **1** gefunden, während sich das Protonierungs↔Deprotonierungs-Gleichgewicht an der basischen N7-Position^[2j] von Guanin-9-yl in **1** als Funktion des pH-Werts ändert; ein solcher Effekt fehlt beim Gegenstück [Etp(AP)pMe] **2**, das keine Purin-Base enthält (AP = apurinic), völlig. Es wurde gezeigt, daß mit der Änderung des elektronischen Charakters der Guanineinheit in **1** im Protonierungs↔Deprotonierungs-Gleichgewicht^[2j] die Stärke des anomeren Effekts ($n_{O4'} \rightarrow \sigma_{C1'-N9}^*$ -Orbitalmischung^[2g,h,j, 3a, 4l]) kontinuierlich moduliert wird, was eine Änderung im Elektronendichtepotential von O4' induziert (modulierbare $n_{O4'} \rightarrow \sigma_{C1'-N9}^*$ -Orbitalmischung). Dadurch werden wiederum die Art der Orbitalüberlappung von $\sigma_{C3'-H3'}$ mit $\sigma_{C4'-O4}^*$ sowie die Stabilisierungsenergie der neu gebildeten Hybridorbitale bestimmt (der 3'-*gauche*-Effekt: $\sigma_{C3'-H3'} \rightarrow \sigma_{C4'-O4}^*$ -Orbitalmischung^[2g, 3a, 5j]). Wenn der 3'-*gauche*-Effekt wirksam wird, ändert sich die Ladungsdichte an C3', was das Elektronendichtepotential von O3' und folglich die Fähigkeit des Orbitals seines freien Elektronenpaares zur Überlappung mit dem antibindenden Orbital von P3'-O(Ester) weiter beeinflußt (modulierbare anomere Übertragung von $n_{O3'} \rightarrow \sigma_{P3'-O(Ester)}^*$). Diese modulierbare Übertragung der Ladungsdichte vom Aglycon, die einer Drehung des Konformationsrades um das Zucker-Phosphat-Rückgrat entspricht, wird durch die relativen Donor-Acceptor-Fähigkeiten von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Orbitalen verschiedener Atome und Substituenten des Zuckers beeinflußt. Es besteht hier eine weitgehende Analogie zum durch den Raum erfolgenden Transport von Ladung oder Elektronen bei gestapelten Nucleinsäureaglyconen in herkömmlichen molekularen Drähten in Form von Nucleinsäuren,^[1b,c] abgesehen von der Tatsache, daß die Nucleinsäurekette im zweiten Fall durch den Transport von Elektronen durch die gestapelten Nucleobasen in abstandsabhängiger Weise beschädigt wird. Dagegen wird im ersten Fall das Konformationsrad durch eine modu-

[*] Prof. J. Chattopadhyaya, P. Acharya, A. Trifonova, C. Thibaudeau, A. Földesi
 Department of Bioorganic Chemistry
 Box 581, Biomedical Centre
 University of Uppsala
 S-751 23 Uppsala (Schweden)
 Fax: (+46) 185-54-495
 E-mail: jyoti@bioorgchem.uu.se

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Board for Technical Development (TFR), vom Swedish Natural Science Research Council (NFR) und vom Swedish Board for Technical Development (NUTEK) gefördert. Wir danken der Wallenberg-Stiftung, Forskningsrådsnämnden und der Universität von Uppsala, die die Anschaffung von 500-MHz- und 600-MHz-Bruker-DRX-NMR-Spektrometern ermöglichten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.