

$\lambda = 71.073$  pm,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.476$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta$ -Bereich 1.43–26.99°, 16338 gemessene, 6419 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.030$ ), 461 Parameter,  $wR_2 = 0.085$ ,  $R_1 = 0.039$  für 5015 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ , max./min. Restelektronendichte 0.4/–0.4 × 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten wurden auf einem Bruker-AXS-SMART-Diffraktometer aufgenommen und einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und mit der gesamten Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, Universität Göttingen, 1997). Im Falle von **1a** sprechen die beobachteten systematischen Auslöschungen für eine der beiden tetragonalen Raumgruppen  $P4_2/c$  oder  $P4/mnc$ . Versuche, die Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P4/mnc$  zu lösen, waren erfolglos. In Übereinstimmung mit der Intensitätsstatistik wurde daher die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $P4_2/c$  gewählt. Die Verfeinerung ergab einen Flack-Parameter von 0.5 (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881), der auch durch Inversion des Parametersatzes nicht reduziert werden konnte. Daher wurde die abschließende Verfeinerung für einen racemischen Zwilling vorgenommen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxygruppen wurden isotrop verfeinert, während alle übrigen Wasserstoffatome mit dem entsprechenden Modell berechnet wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-161491 (**1a**) und CCDC-161490 (**2a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] **1a**:  $\tau = 0.45$ ; **2a**: Cu1,  $\tau = 0.24$ , Cu2,  $\tau = 0.28$ . Für die Definition von  $\tau$  siehe A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [7] High Performance Computational Chemistry Group, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, Version 4.0.1 (2001), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA.
- [8] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; b) F. Sim, A. St-Amant, I. Papai, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4391–4400.
- [9] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671–6687.
- [10] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 1391–1400.
- [11] a) J. P. Perdew, A. Savin, K. Burke, *Phys. Rev. A* **1995**, 51, 4531–4541; b) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 61, 197–205.
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [13] F. Nepveu, S. Gehring, L. Walz, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 300–304.
- [14] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1635–1644.

## Mikroporöses Siliciumnitridimid: Steuerung der Porengröße und katalytische Eigenschaften\*\*

David Farrusseng, Klaus Schlichte, Bernd Spliethoff, Annette Wingen, Stefan Kaskel,\* John S. Bradley und Ferdi Schüth

Mikro- und mesoporöse Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und Porenvolumen sind von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren und Feststoffmembranen.<sup>[1]</sup> Um Materialien mit definierter Porenstruktur zu erhalten, werden molekulare, ionische, polymere oder supramolekulare Template eingesetzt, mit denen die Netzbildung molekularer oder ionischer Vorstufen gesteuert werden kann.<sup>[2]</sup> Durch Entfernen des eingeschlossenen Templates entstehen Muster mit charakteristischer Porengröße, -form und -struktur. Trotz des ständig wachsenden Interesses, diese Templatemethoden auch auf nichtoxidische Materialien zu übertragen, wurden bisher nur im Fall der Sulfide sowie einiger Super-Berliner-Blau-Verbindungen mikro- und mesoporöse nichtoxidische anorganische Materialien synthetisiert.<sup>[3]</sup> Nitridosodalithe mit sehr kleinen und für organische Substrate wahrscheinlich nicht zugänglichen Poren wurden durch Festkörperreaktion von HPN<sub>2</sub> und zweiwertigen Metallsalzen erhalten.<sup>[4]</sup>

Verschiedene Methoden zur Synthese von dichtem Siliciumnitrid, ausgehend von elementarem Silicium, Siliciumtetrachlorid oder -carbodiimid, wurden bereits beschrieben.<sup>[5]</sup> Die ersten mikroporösen Siliciumnitridimide mit einer mittleren Porengröße von 0.7 nm wurden hingegen von Bradley und Dismukes durch Pyrolyse von Polysilazanen erhalten.<sup>[6]</sup> Mesoporöses Siliciumnitridimid mit enger Porengrößenverteilung (mittlerer Porendurchmesser  $\bar{d} = 5.6$  nm) und hoher spezifischer Oberfläche bis zu 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> wurde vor kurzem durch Ammonolyse von Siliciumtetrachlorid in organischen Lösungsmitteln hergestellt.<sup>[7]</sup>

Im Folgenden beschreiben wir eine templategesteuerte Methode, mit der es möglich ist, die Porengröße von mikroporösen Siliciumnitrid-Materialien in einem weiten Bereich von primären bis hin zu sekundären Mikroporen zu steuern. Bei diesem Verfahren wird Tris(dimethylamino)silylamin [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> **1**<sup>[8]</sup> in einer konzentrierten Lösung von CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> ( $n = 11–17$ ) in heißem Acetonitril ammonolytisiert. Die Ammonolyse kann als Analogon zur Siliciumoxidherstellung durch Sol-Gel-Verfahren angesehen werden, bei der partiell hydrolysiertes Tetramethoxysilan und Wasser verwendet wird. Das nach dem Abkühlen erhaltene Gel wird

[\*] Dr. S. Kaskel, Dr. D. Farrusseng, K. Schlichte, B. Spliethoff, Dr. A. Wingen, Dr. F. Schüth  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2995  
E-mail: kaskel@mpi-muelheim.mpg.de  
Dr. J. S. Bradley  
Department of Chemistry, University of Hull  
Cottingham Road, Hull HU6 7RX (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken Dr. P. Ågren und U. Specht für hilfreiche Diskussionen zur Physisorption und Synthese der Vorstufen. S.K. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Reimar-Lüst-Stipendium.

getrocknet und langsam im Ammoniakstrom auf 823 K erhitzt. Anhand von Stickstoffadsorptionsisothermen (Abbildung 1a) zeigt sich, dass alle Materialien, die unter Verwendung unterschiedlich langer Alkylamine

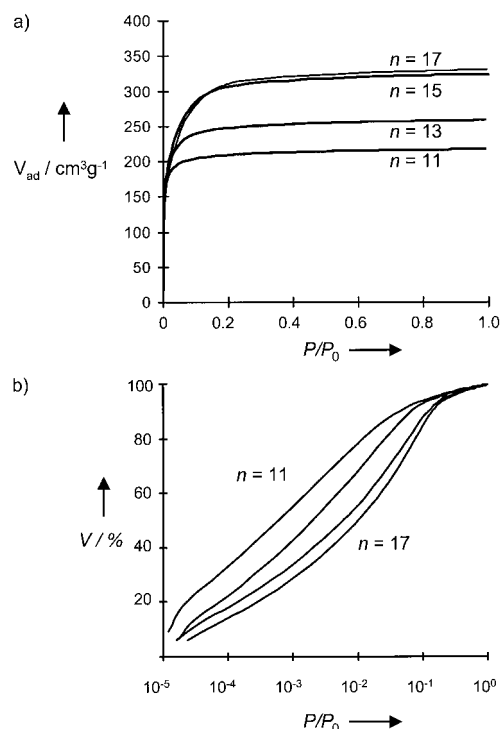


Abbildung 1. a) Stickstoffadsorptionsisothermen von mikroporösen Siliciumnitridimiden, die mit  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 11-17$ ) als Templat synthetisiert wurden; b) logarithmische Darstellung ( $V$  = adsorbiertes Volumen/adsorbiertes Volumen bei  $P/P_0 = 1$ ).

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 11, 13, 15, 17$ ) synthetisiert wurden, mikroporös sind und Isothermen vom Typ I aufweisen. Das Mikroporenvolumen steigt mit wachsender Kettenlänge des verwendeten Amines (Tabelle 1). In logarithmischer Darstellung (Abbildung 1b) wird deutlich, dass sich der Anstieg der Isothermen mit steigender Kettenlänge des Templates zu höheren relativen Drücken verschiebt, was auf sekundäre Mikroporen hinweist. Die genaue Berechnung der Porendurchmesser mit Horvath-Kawazoe- oder Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden ist problematisch, da genaue Wechselwirkungspotentiale zwischen Adsorbat und Adsorbens unbekannt sind und Annahmen zur Porenmorphologie gemacht werden müssen.<sup>[9]</sup> Die mittels DFT-Methode berech-

Tabelle 1. Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen an Siliciumnitridimiden mit großer spezifischer Oberfläche, welche durch Verwendung linearer aliphatischer Amine  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  als Templat synthetisiert wurden.  $V_{\text{pore}}$  = Mikroporenvolumen,  $\bar{d}$  = mittlerer Porendurchmesser.

| $n$ | $V_{\text{pore}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$ | $\bar{d} [\text{\AA}]$ |
|-----|---|------------------------|
| 11  | 0.32  | 11.8                   |
| 12  | 0.34  | 12.4                   |
| 13  | 0.37  | 13.6                   |
| 14  | 0.38  | 13.7                   |
| 15  | 0.42  | 15.7                   |
| 17  | 0.48  | 16.5                   |

neten numerischen Werte der Porendurchmesser (Tabelle 1) sind daher nicht präzise, erlauben aber einen Vergleich innerhalb einer bestimmten Klasse von Materialien, die wahrscheinlich ähnliche Wechselwirkungspotentiale aufweisen.

Die wenige Nanometer großen Poren lassen sich leicht in transmissionselektronenmikroskopischen (TEM-) Aufnahmen erkennen (Abbildung 2). In diesen wird auch die einheitlich röhrenförmige Porenstruktur der luftempfindlichen

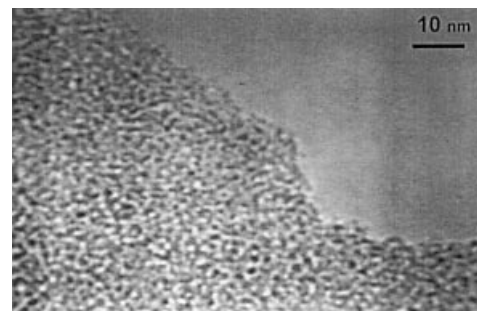


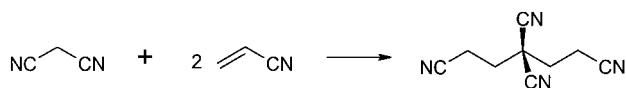
Abbildung 2. TEM-Aufnahme von mikroporösem Siliciumnitrid (Templat: Octadecylamin,  $\bar{d} = 1.7 \text{ nm}$ ).

Nitride deutlich. Kristalline Bereiche wurden weder in TEM-Aufnahmen noch in Röntgenpulverdiffraktogrammen beobachtet, auch nicht nach Erhitzen des Materials auf 1273 K im Ammoniakstrom. Das große Mikroporenvolumen ( $0.35 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) und die Porenstruktur bleiben selbst bei Proben erhalten, die bis auf 1273 K im Ammoniakstrom erhitzt wurden. Diese überraschend geringe Tendenz zum Sintern ist eine attraktive Eigenschaft und zeigt das viel versprechende Potential der Materialien als Katalysatorträger in Hochtemperaturreaktionen unter nichtoxidierenden Bedingungen.

Der Mechanismus der Porenbildung ist noch unbekannt. Die Porengröße entspricht ungefähr der Größe der Templatmoleküle, daher kann ein mizellarer Templatmechanismus – ebenfalls nicht plausibel aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstante des organischen Lösungsmittels – ausgeschlossen werden. Unseres Erachtens werden die Amine im ersten Kondensationsschritt umschlossen und erst nach thermischer Konsolidierung des Netzes im Verlauf der thermischen Behandlung bei etwa 673 K wieder freigesetzt.

Anhand von IR-Spektren wurden die getemperten Proben als Siliciumnitridimid identifiziert [ $\bar{\nu} = 3408$  ( $\nu(\text{NH})$ ), 1549 ( $\delta(\text{NH}_2)$ ), 1182 ( $\delta(\text{NH})$ ), 891  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$ )].<sup>[8]</sup> Das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal mit einem Maximum bei  $\delta = -41$  und einer Schulter bei  $\delta \approx -50$ . Das Signal reicht von  $\delta = -35$  bis  $-55$ . Solch eine Verbreiterung ist durch den amorphen Charakter präkeramischer Siliciumnitridpulver bedingt, in denen unterschiedlichste Koordinationsverhältnisse nebeneinander vorliegen.<sup>[10]</sup>

Siliciumnitridimid mit großer zugänglicher Oberfläche kann als basischer Feststoffkatalysator in Michael-Additionen eingesetzt werden, da es basische Zentren aufweist. Schwach saure Substrate wie Malonsäuredinitril ( $\text{p}K_{\text{a}} = 11$ ) werden aktiviert und bilden Additionsprodukte mit Substraten wie Acrylnitril (Schema 1). Aufgrund der Basizität der inneren Oberfläche und der hohen thermischen und chemischen



Schema 1.

Beständigkeit kann Siliciumnitrid nach Imprägnierung mit Kalium auch als superbasischer Katalysator ( $pK_a > 26$ ) fungieren.<sup>[11]</sup>

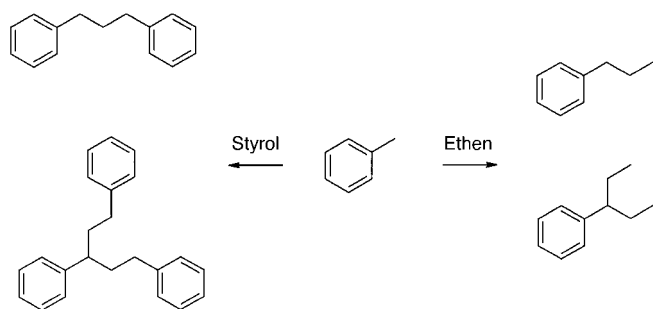
Feste Superbasen wie Alkalimetallpromotoren enthaltende Oxide werden in der Industrie zur Isomerisierung polycyclischer Alkene oder in Seitenkettenalkylierungen von Alkylbenzolen eingesetzt.<sup>[12]</sup> Das kovalent aufgebaute Netzwerk von Siliciumnitrid ist gegenüber nichtporösen basischen Trägermaterialien wie MgO oder  $Al_2O_3$  von Vorteil, da durch gezieltes Einstellen der Porengröße Formselektivität erzielt werden kann. Zeolithe sind aufgrund der hohen Anzahl acider Zentren weniger gut geeignet für solche Reaktionen. Allerdings wurde die katalytische Isomerisierung von 1-Buten an Natriummethylclustern in Zeolithen mit hohem Aluminiumgehalt nachgewiesen.<sup>[13]</sup>

Die Edukt- und Produktformselektivität unserer Nitride zeigt sich im Vergleich von Umsetzungen über mikro- ( $\bar{d} = 1.7$  nm) und mesoporösen ( $\bar{d} = 5.6$  nm) Siliciumnitridkatalysatoren (Tabelle 2). Die Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Styrol (Schema 2) erfolgt in wenigen Minuten an meso-

Tabelle 2. Umsatz [%] an mit Kalium imprägnierten mikro- und mesoporösen Siliciumnitridimidinen (Reaktionszeit in Klammern).

| Reaktion                       | mikroporöser Katalysator ( $\bar{d} = 1.7$ nm) | mesoporöser Katalysator ( $\bar{d} = 5.6$ nm) |
|--------------------------------|--|---|
| Toluol + Ethen <sup>[a]</sup>  | 74.0 (60 h) <sup>[c]</sup>                     | 25.0 (96 h) <sup>[d]</sup>                    |
| Toluol + Styrol <sup>[a]</sup> | 0.0 (48 h)                                     | 100.0 (10 min)                                |
| 1-Hexen <sup>[b]</sup>         | 99.3 (18 h)                                    | 95.5 (2 min)                                  |
| 1-Hexadecen <sup>[b]</sup>     | 0.0 (18 h)                                     | 80.8 (2 min)                                  |

[a] Siehe Schema 2. [b] Verschiebung der Doppelbindung. [c] 30 bar. [d] 20 bar.



Schema 2.

porösen Katalysatoren und liefert auch Mehrfachadditionsprodukte. Dagegen findet mit dem mikroporösen Katalysator aufgrund des sperrigen Charakters der Produkte keine Umsetzung statt. Die Alkylierung mit Ethen hingegen (Schema 2) verläuft glatt mit beiden Katalysatoren, und mit höherem Ethendruck (30 bar) wird am mikroporösen Katalysator sogar das Dialkylierungsprodukt gebildet, da sowohl

Propylbenzol als auch (1-Ethylpropyl)benzol in die sekundären Mikroporen passen.

Ähnliche Unterschiede zwischen mikro- und mesoporösen Nitriden treten bei Alkenisomerisierungen auf. Mit dem mesoporösen Katalysator isomerisieren Substrate wie 1-Hexen und 1-Hexadecen (1:1-Mischung) mit ähnlicher Geschwindigkeit innerhalb weniger Minuten zu den stabileren Alkenen mit innerständiger Doppelbindung. Der mikroporöse Feststoff hingegen katalysiert ausschließlich die Umsetzung des kürzeren Substrates 1-Hexen, während 1-Hexadecen unverändert bleibt und zurückgewonnen werden kann. Die Selektivitätsunterschiede bestätigen die aus den Stickstoffadsorptionsisothermen gewonnenen Ergebnisse. Wahrscheinlich sind die berechneten Porenradien wegen der begrenzten Anwendbarkeit der Porenradialanalyse etwas zu groß im Vergleich zur Größe der Substrate und Produkte.

Wie die vorgestellten Ergebnisse belegen, ist es möglich, die Porengröße von Siliciumnitridimid zu steuern. Die hier beschriebenen Verbindungen bilden eine neue Klasse formselektiver superbasischer Feststoffkatalysatoren.

### Experimentelles

Die Synthesen wurden in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten oder unter Verwendung einer Schutzgasapparatur in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Alkylamine (Merck, Aldrich) wurden im Vakuum getrocknet. Tris(dimethylamino)silylamin wurde nach einer in Lit. [8] beschriebenen Methode synthetisiert und durch GC/MS charakterisiert. In einem typischen Ansatz wird die flüssige Vorstufe (1.00 mmol) zu einer Lösung von  $CH_3(CH_2)_nNH_2$  (2 g,  $n = 11-17$ ) in siedendem Acetonitril (20 mL, gesättigt mit wasserfreiem Ammoniakgas) gegeben. Nach 1 h Rühren wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein Gel entsteht. Nach Waschen mit heißem Acetonitril wird das Gel im Vakuum getrocknet und langsam im Ammoniakstrom (1 bar) auf 823 K erhitzt, wobei ein gelbliches, röntgenamorphes Siliciumnitridimidpulver entsteht.

Die Stickstoffadsorptionsisothermen wurden an einem Micromeritics-2000-Gerät aufgenommen. Das Mikroporenvolumen wurde aus dem bei  $P/P_0 = 0.2$  adsorbierten Gesamtvolumen bestimmt. Zur Abschätzung der Porengröße wurde das Micromeritics-DFT-Programm verwendet.<sup>[14]</sup> Zur Messung der  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Spektren wurde ein Bruker-Avance-500WB-Gerät verwendet. Die Spektren wurden durch Einzelpulsanregung ( $\pi/2$ , 4.5  $\mu s$ ) mit einer Wiederholungszeit von 60 s und einer MAS-Frequenz von 5.0 kHz gemessen.

Die Kaliumimprägnierung wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.<sup>[11]</sup> Alle Testreaktionen wurden bei 295 K durchgeführt. Für die Alkenisomerisierungen wurden 1-Hexen und 1-Hexadecen im Verhältnis 1:1 gemischt, und 2 mL der Mischung wurden zum Katalysator gegeben (100 mg). Die Ethylierung wurde in einem 100-mL-Edelstahlautoklaven, welcher zunächst mit 10 mL Toluol beschickt worden war, bei einem Druck von 20–30 bar durchgeführt. Die Produktzusammensetzung wurde mittels GC/MS und  $^1H$ -NMR analysiert.

Eingegangen am 13. Juni 2001 [Z17285]

[1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997, S. 257.

[2] a) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77; b) T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633–2656; c) G. Oye, J. Sjöblom, M. Stocker, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *89*, 439–466; d) A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403–1419; e) J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175–188; f) U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous*

- Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 131–149; g) A. Sayari, P. Liu, *Microporous Mater.* **1997**, 12, 149–177; h) N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682–1701; i) H. L. Frisch, J. E. Mark, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1735–1738.
- [3] a) S. A. Schunk, F. Schüth in *Molecular Sieves, Vol. 1* (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Springer, Heidelberg, **1998**, S. 229–263; b) A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3269–3292.
- [4] a) W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 208–209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 213–215; b) W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2014–2019; c) W. Schnick, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2221–2228; d) W. Schnick, N. Stock, J. Lücke, M. Volkmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 987–992; e) J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 247–248; f) N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1822–1828.
- [5] a) F. L. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 245–265; b) C. Haluschka, H. J. Kleebe, R. Franke, R. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 1355–1364; c) A. O. Gabriel, R. Riedel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 371–373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 384–386; d) A. O. Gabriel, R. Riedel, S. Storck, W. F. Maier, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, 11, 833–841.
- [6] a) J. S. Bradley, O. Vollmer, R. Rovai, U. Specht, F. Lefebvre, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 938–942; b) J. S. Bradley, O. Vollmer, R. Rovai, F. Lefebvre, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, 549, 33–44; c) O. Vollmer, F. Lefebvre, J. S. Bradley, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 146, 87–96; d) J. P. Dismukes, J. W. Johnson, J. S. Bradley, J. M. Millar, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 699–706.
- [7] S. Kaskel, D. Farrusseng, K. Schlichte, *Chem. Commun.* **2000**, 2481–2482.
- [8] R. Rovai, C. W. Lehmann, J. S. Bradley, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2073–2076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2036–2038.
- [9] a) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786–4796; b) A. Saito, H. C. Foley, *Microporous Mater.* **1995**, 3, 531–542.
- [10] a) E. A. Leone, S. Curran, M. E. Kotun, G. Carrasquillo, R. van Weeren, S. C. Danforth, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 513–517; b) H. Fujimori, N. Sato, K. Ioku, S. Goto, T. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2251–2254.
- [11] S. Kaskel, K. Schlichte, *J. Catal.* **2001**, 201, 270–274.
- [12] a) G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hibi, K. Tanaka, M. Minobe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 649–656; b) H. Gorzawski, W. F. Hoelderich, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 144, 181–187.
- [13] L. R. M. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature* **1985**, 315, 568–570.
- [14] DFT, Version 1.05, Micromeritics, Georgia. Schlitzporenmodell mit Stickstoff auf Kohlenstoff bei 77 K.

## Elektrophile Fluorierung mit Cinchonaalkaloiden: hoch enantioselektive Synthese von $\alpha$ -Fluor- $\alpha$ -phenylglycin-Derivaten\*\*

Barbara Mohar, Jérôme Baudoux, Jean-Christophe Plaquevent und Dominique Cahard\*

Die Entdeckung effizienter Methoden zur asymmetrischen Fluorierung ist eine der faszinierendsten Aspekte der modernen Organofluorchemie.<sup>[1]</sup> Tatsächlich sind Moleküle mit einem fluorierten stereogenen Kohlenstoffatom von großem Interesse in der biochemischen und medizinischen Forschung. Von speziellem Interesse sind hierbei fluorierte Aminosäuren für das Design neuer fluorhaltiger Peptide mit aufgrund von H...F-Bindungen ungewöhnlichen Faltstrukturen, welche interessante biologische Eigenschaften aufweisen.<sup>[2]</sup> Allerdings wurde bis heute keine enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -Fluor- $\alpha$ -aminosäuren veröffentlicht.<sup>[3]</sup>

Wir haben vor kurzem eine fundamental neue Klasse von enantioselektiven elektrophilen Fluorierungsreagentien (im Folgenden mit  $[N-F]^+$  bezeichnet) entwickelt, welche sich von Cinchonaalkaloiden ableiten.<sup>[4]</sup> Unabhängig davon haben Shibata und Mitarbeiter über einen konzeptionell ähnlichen Zugang berichtet,<sup>[5]</sup> bei dem das chirale Fluorierungsreagens nicht isoliert, sondern in situ gebildet wird. Während die Möglichkeit des enantioselektiven  $F^+$ -Transfers bereits demonstriert wurde, müssen nun weitere Studien unternommen werden, um noch höhere Enantioselektivitäten zu erreichen. Typische Substrate beider Studien umfassen Ketone und  $\beta$ -Ketoester aufgrund der einfachen Enolatbildung. Hier berichten wir über die erste enantioselektive  $\alpha$ -Fluorierung von  $\alpha$ -Aminosäure-Derivaten. Wir haben den Zusammenhang zwischen Struktur und Enantioselektivität der  $[N-F]^+$ -Cinchonaalkaloid-Derivate ausgiebig untersucht und entdeckt, dass einige davon sehr hohe Enantioselektivitäten geben. Hohe Enantiomerenüberschüsse bis zu 94 % wurden erreicht, welche alle bisherigen Werte übertreffen und belegen, dass die mit Cinchonaalkaloiden durchgeführte elektrophile Fluorierung eine leistungsstarke Methode zum Aufbau fluorierter chiraler Zentren ist.

Unser erfolgreicher Zugang zur asymmetrischen elektrophilen Fluorierung basiert auf der Reaktion des vorgebildeten Esterenolats oder Nitrilanions mit modifizierten  $N$ -Fluor-Cinchonaalkaloiden. In ersten Experimenten untersuchten wir das Potential der ersten Generation von  $[N-F]^+$ -Reagentien, welche den vier natürlich vorkommenden Cin-

[\*] Dr. D. Cahard, B. Mohar, J. Baudoux, J.-C. Plaquevent  
Université de Rouen  
UMR 6014 de l'IRCOF  
76821 Mont Saint Aignan Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 2-35-52-29-71  
E-mail: dominique.cahard@univ-rouen.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Rhodia Organique Fine, Frankreich, unterstützt. Wir danken C. Audouard, Dr. N. Roques und Dr. J. M. Paris für hilfreiche Diskussionen und U. Schneider für die Übersetzung ins Deutsche.



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