

**Stichwörter:** Heterocyclen • Kalium • Koordinationschemie  
• Leiterstrukturen • Strukturaufklärung

- [1] J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2893–2901.
- [2] R. Cea-Olivares, J. Novosad, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, V. Garcia-Montalvo, G. Espinosa-Perez, P. G. Y. Garcia, *Chem. Commun.* **1996**, 519–520.
- [3] A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3052–3062.
- [4] H. Groeger, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3216–3224.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen  $0.11 \times 0.11 \times 0.03$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=894.2(8)$ ,  $b=1994(2)$ ,  $c=974(2)$  pm,  $\beta=100.3(1)^\circ$ ,  $V=1708(4) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.32$  g cm $^{-3}$ , Cu $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda=154.178$  pm,  $\omega$ -Scan,  $T=291$  K, 2815 gemessene, 2634 unabhängige und 962 beobachtete Reflexe ( $I > 1.5\sigma(I)$ ), Absorptionskorrektur ( $T_{\min}/T_{\max}$ ) 0.49/1.00, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F$  mit dem Programm TeXsan, 209 verfeinerte Parameter,  $R=0.116$ ,  $R_w=0.085$ , max./min. Restelektronendichte 0.54/–0.48 e Å $^{-3}$ .<sup>[8b]</sup>
- [6] D. Cupertino, R. W. Keyte, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2695–2697.
- [7] H. Noth, Z. *Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1491–1498.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von **2**·MeOH: Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.15 \times 0.15$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=813.49(3)$ ,  $b=1202.05(4)$ ,  $c=2099.54(7)$  pm,  $\beta=91.705(1)^\circ$ ,  $V=2052(1) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.32$  g cm $^{-3}$ , Mo $K_\alpha$ -Strahlung  $\lambda=71.069$  pm, SMART-System, Datensammlung in 0.3°-Schnitten,  $T=291$  K, 8793 gemessene, 3033 unabhängige und 2984 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), semiempirische Absorptionskorrektur ( $T_{\min}/T_{\max}$ ) 0.62/1.00, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit dem Programm SHELXTL, 239 verfeinerte Parameter,  $R=0.0516$ ,  $R_w=0.1198$ , max./min. Restelektronendichte 0.63/–0.76 e Å $^{-3}$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101341“ 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).
- [9] In K[Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>] ist das Kaliumion formal vierfach koordiniert und erhöht seine Koordinationszahl durch die Wechselwirkung mit zwei Phenylringen auf sechs, wobei die K-K- und S-S-Abstände 469 bzw. 447 pm betragen: A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 421–422.

## Modellierung der Adsorption von Benzol in Lithiozeolithen durch Berechnung der chemischen Verschiebung von <sup>7</sup>Li\*\*

Dewey H. Barich, Teng Xu, Jinhua Zhang und James F. Haw\*

Zeolithe, bei denen einige Kationen gegen Kationen anderer Metalle ausgetauscht wurden, sind wichtige Adsorbentien und Katalysatoren. Im allgemeinen wird die NMR-Spektroskopie genutzt, um die Struktur und die Dynamik der

[\*] Prof. J. F. Haw, D. H. Barich, Dr. T. Xu, J. Zhang  
Department of Chemistry, Texas A&M University  
P.O. Box 300012, College Station, TX 77842–3012 (USA)  
Fax: (+1) 409-845-7638  
E-mail: haw@chemvtx.tamu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9528959) unterstützt.

Komplexe zu bestimmen, die sich aus den Adsorbaten und den Metallkationen in Zeolithen bilden; solche Untersuchungen konzentrieren sich aber meist auf die Spins von <sup>2</sup>H- oder <sup>13</sup>C-Kernen der organischen Spezies. Zwar wurden auch adsorbatinduzierte Änderungen der chemischen Verschiebung an <sup>133</sup>Cs-Kernen in Zeolithen festgestellt,<sup>[1]</sup> aber <sup>133</sup>Cs hat einen außergewöhnlich großen Bereich der chemischen Verschiebung und ist daher nicht sehr repräsentativ. Lithium hingegen weist nur einen recht kleinen Bereich der chemischen Verschiebung auf. Falls die chemische Verschiebung des <sup>7</sup>Li- (oder des <sup>6</sup>Li-)Kerns empfindlich auf die Komplexierung durch ein Adsorbat reagiert, so könnte dieser Effekt sehr nützlich sein, vor allem, wenn Quadrupol-Effekte entweder ignoriert werden können (wie dies für den zentralen Übergang von <sup>7</sup>Li bei nicht zu starken Magnetfeldern gilt) oder von der chemischen Verschiebung getrennt werden können.<sup>[2]</sup>

Abbildung 1 gibt die <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren des Zeoliths LiZSM-5 unter Bedingungen des „magic angle spinning“ (MAS) wieder. Die Spektren deuten auf eine nahezu

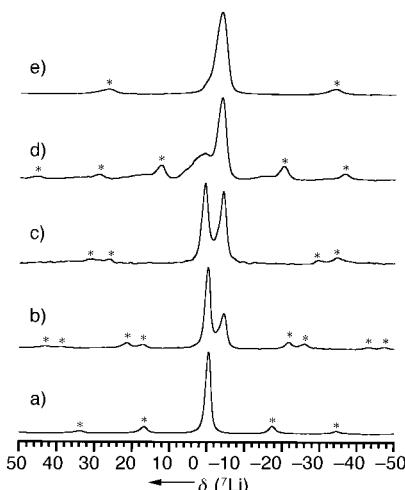


Abb. 1. <sup>7</sup>Li-MAS-NMR-Spektren (116.5 MHz) von LiZSM-5 bei verschiedenen Benzolbelegungen (Rotationsseitenbanden sind durch Sterne markiert): a) 0.0, b) 0.4, c) 0.6, d) 0.9, e) 2.0 Äquiv.

quantitative „Titration“ der <sup>7</sup>Li-Resonanz mit 0.9 Äquivalenten Benzol hin. Die isotrope Verschiebung des <sup>7</sup>Li-Kerns im evakuierten Zeolith beträgt bei 298 K  $\delta=-0.2$ , bei Adsorption von Benzol verändert sich dieser Wert abrupt zu  $\delta=-3.5$  ( $\Delta\delta=-3.3$ ). Die Spektren deuten auf einen langsamen Platzwechsel des Benzolmoleküls zwischen verschiedenen Metallkationen hin. An der mit nur 0.6 Äquivalenten Benzol beladenen Probe wurden <sup>7</sup>Li-MAS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen: Die beiden isotropen Signale koaleszierten bei ca. 493 K (nicht gezeigt).

Bei der Belegung von ZSM-5-Zeolithen mit aromatischen Adsorbaten wie *p*-Xylol wurden bereits früher Veränderungen in der chemischen Verschiebung der <sup>29</sup>Si-Kerne festgestellt, da die Beladung eine Phasenumwandlung zwischen verschiedenen Polymorphen verursacht.<sup>[3]</sup> Wir wendeten hier theoretische Methoden an, um zu zeigen, daß die in Abbildung 1 gezeigten Veränderungen der chemischen Verschiebung von <sup>7</sup>Li tatsächlich auf die Bildung von 1:1-Komplexen

zwischen  $\text{Li}^+$  und Benzol zurückzuführen sind und nicht auf andere Effekte.

Wechselwirkungen zwischen Kationen und  $\pi$ -Elektronensystemen sind sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden. Kürzlich erschien eine Übersicht, die die Ergebnisse zusammenfaßt.<sup>[4]</sup> Nach Gasphasenberechnungen bildet  $\text{Li}^+$  sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe mit Benzol. Diese sind stabiler als die analogen Komplexe der anderen Alkalimetallkationen. Wechselwirkungen zwischen Kationen und  $\pi$ -Elektronensystemen in wässrigen Lösungen wurden ebenfalls theoretisch untersucht, um ihre Auswirkungen auf biochemische Prozesse, z.B. Ionenkanalselektivitäten, zu modellieren.<sup>[5]</sup>

Wir haben Ab-initio-Methoden verwendet, um die in Abbildung 1 gezeigten Ergebnisse auch quantitativ besser verstehen zu können: Dabei setzen wir die GIAO-MP2-Methode<sup>[6-8]</sup> ein, um zu berechnen, wie sich die chemische Verschiebung von  ${}^7\text{Li}$  verändert, wenn  $\text{Li}^+$ -Ionen von Benzol  $\pi$ -komplexiert oder wenn sie durch verschiedene andere Liganden koordiniert werden. Vollständige Geometrieoptimierungen wurden auf dem MP2/6-311+G\*-Niveau durchgeführt (Abb. 2). Als vereinfachte Modelle der unkomplizierten Metallplätze verwendeten wir  $\text{Li}^+$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{Li}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Darüber hinaus haben wir auch  $\text{Li}^+$  mit zwei Benzolmolekülen optimiert, doch haben wir wegen des hohen Rechenaufwands größere, realistischere Modelle der Li-Plätze wie  $\text{Li}^+\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nicht einbezogen.

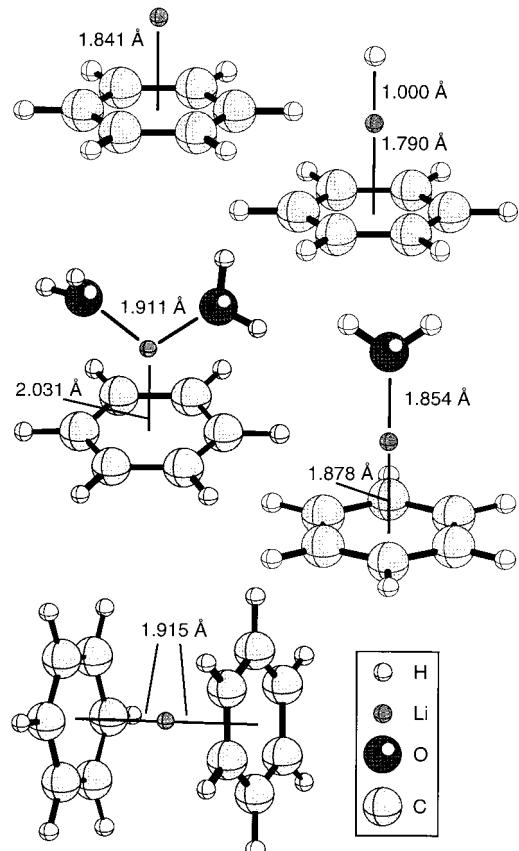


Abb. 2. Theoretische Strukturen von Modellverbindingen (optimiert auf dem MP2/6-311+G\*-Niveau). Ausgewählte Abstände sind angegeben.

Die chemischen Verschiebungen aller in Abbildung 2 gezeigten Strukturen wurden auf dem GIAO-MP2-Niveau berechnet (Tabelle 1). Die Ergebnisse sind verhältnismäßig unempfindlich gegenüber dem Basissatz für die C-Atome; in

Tabelle 1. Mit der GIAO-MP2-Methode berechnete chemische Verschiebungen<sup>[a]</sup> für  ${}^7\text{Li}$  in Lithium-Benzol-Modellverbindingen.

System	C-Basis	$\delta_{\text{iso}}$	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	CSA <sup>[b]</sup>	$\eta$
$\text{Li}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	tzp	-7.3	-0.5	-0.5	-21.0	-20.4	0.00
$\text{LiH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	tzp	-6.5	2.1	2.1	-23.8	-25.9	0.00
$\text{Li}^+\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	tzp	-6.5	3.9	3.2	-26.5	-30.1	0.04
$\text{Li}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	tzp	-4.9	6.2	-3.0	-17.9	-19.5	0.71
$\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{Li}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	dzp	-12.4	0.9	0.9	-39.1	-40.0	0.00
$\text{LiH}$		-0.4	2.6	2.6	-6.2	-8.8	0.00
$\text{Li}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$		0.5	4.2	3.7	-6.4	-10.3	0.06
$\text{Li}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0.9	7.5	7.5	-12.2	-19.7	0.00

[a] Chemische Verschiebungen beziehen sich auf  $\text{Li}^+$ . Die absolute Abschirmung von  $\text{Li}^+$  beträgt 95.4. [b] CSA = Anisotropie der chemischen Verschiebung.

allen untersuchten Fällen verschob sich der Wert der chemischen Verschiebung für  ${}^7\text{Li}$  um  $\Delta\delta=0.2$  zu tieferem Feld, wenn die Basis der C-Atome von tpz auf dzp reduziert wurde. Die isotrope chemische Verschiebung von  ${}^{13}\text{C}$  hingegen verschob sich nur um  $\delta=3.7$  zu tieferem Feld, wenn Benzol von  $\text{Li}^+$  komplexiert wurde, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die anderen Modelle sagten kleinere Effekte vorher. In allen Fällen wurde durch die Komplexierung das  $\delta_{22}$ -Element des  ${}^{13}\text{C}$ -Tensors zu tieferem Feld verschoben, was aber durch Hochfeldverschiebungen von  $\delta_{33}$  teilweise wieder aufgehoben wurde.

Die Unterschiede  $\Delta\delta$  in der chemischen Verschiebung von  ${}^7\text{Li}$ , die auftreten, wenn  $\text{Li}^+$  von einem einzelnen Benzolmolekül koordiniert wird, bewegen sich in Abhängigkeit vom Liganden an  $\text{Li}^+$  zwischen  $\delta=-5.8$  ( $\text{Li}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\delta=-7.3$  ( $\text{Li}^+$ ). Im Falle der zweifachen Komplexierung,  $\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{Li}^+\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ , beträgt  $\Delta\delta=12.4$  (dzp-Basis für C-Atome). Es überrascht nicht, daß die Auswirkung der Komplexierung durch Benzol auf den Tensor der chemischen Verschiebung von Li für  $\delta_{33}$  am stärksten ist; dieses Tensorelement liegt entlang der Achse, die das Kation mit dem Mittelpunkt des Benzolrings (oder mit den Mittelpunkten der beiden Benzolringe) verbindet. Der experimentelle  $\Delta\delta$ -Wert für  ${}^7\text{Li}$ , der bei der Komplexierung durch Benzol in LiZSM-5-Zeolithen auftritt, ist mit  $\Delta\delta=-3.3$  deutlich geringer als der für den 1:2-Komplex berechnete Wert, liegt aber nur geringfügig unterhalb jener Änderung, die für die Bildung eines 1:1-Komplexes auf der Basis von  $\text{Li}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  modelliert wurde. Wir schließen daher, daß die Änderung der chemischen Verschiebung für  ${}^7\text{Li}$  die Bildung eines 1:1-Komplexes widerspiegelt. Daß der experimentelle  $\Delta\delta$ -Wert etwas zu klein ist, könnte darauf zurückzuführen sein, daß der Zeolithkanal das Benzolmolekül daran hindert, sich so nahe an das  $\text{Li}^+$ -Ion anzunähern, wie dies für die in Abbildung 2 gezeigten Strukturen der Fall ist. Der Kern des Alkalimetalls ist somit nicht nur eine potentielle Quelle für Informationen über die Dynamik, sondern auch über strukturelle Eigenschaften.

## Experimentelles

<sup>7</sup>Li-NMR-Spektren: Chemagnetics-MX-300-Spektrometer, 116.5 MHz, MAS-Bedingungen, chemische Verschiebungen relativ zu 1.0 M wäßriger LiCl-Lösung. Der Zeolith HZSM-5 (Si:Al = 19) wurde von UOP bezogen und durch wiederholten Ionenaustausch in die Lithiumform überführt. [<sup>13</sup>C<sub>6</sub>]Benzol wurde durch quantitative Manometrie und Methoden, über die an anderer Stelle berichtet wurde,<sup>[9]</sup> am Zeolith adsorbiert.

Alle Geometrien wurden mit Gaussian 94<sup>[10]</sup> auf dem MP2/6-311+G\*-Niveau optimiert. Für die Berechnung der chemischen Verschiebungen verwenden wir ACES II.<sup>[11]</sup> Die Basisätze<sup>[12]</sup> waren: Li, tzp {51111/1}; O, tzp {51111/311/1}; H (dz {31}). Für C-Atome verwenden wir die tzp{51111/311/1}- und die dzp{511/31/1}-Basis bei allen Strukturen mit Ausnahme von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·Li<sup>+</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, da sich hier nur die dzp-Berechnung als durchführbar erwies.

Eingegangen am 2. April 1998 [Z11674]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Alkalimetalle • NMR-Spektroskopie • pi-Wechselwirkungen • Zeolith

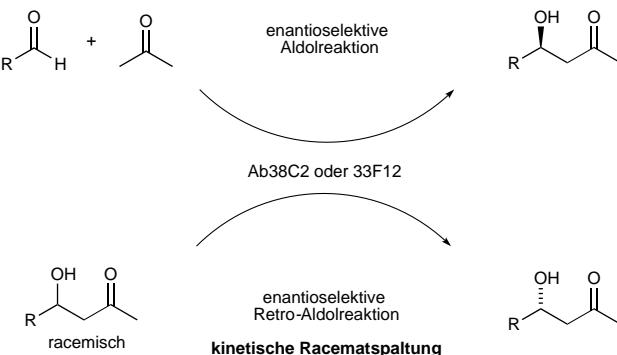
- [1] D. K. Murray, J.-W. Chang, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4731–4741.
- [2] L. Frydman, J. S. Hardwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367–5368.
- [3] C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, G. J. Kennedy, G. E. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3373–3380.
- [4] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- [5] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708–1710.
- [6] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [7] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614–620.
- [8] S. Sieber, P. v. R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987–6988.
- [9] J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259–267.
- [10] Gaussian 94, Revision E.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople.
- [11] ACES II (ein Ab-initio-Programmsystem): J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett.
- [12] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.

## Katalytische enantioselektive Retro-Aldolreaktion: kinetische Racematspaltung von $\beta$ -Hydroxyketonen durch Aldolase-Antikörper\*\*

Guofu Zhong, Doron Shabat, Benjamin List, James Anderson, Subhash C. Sinha, Richard A. Lerner\* und Carlos F. Barbas III\*

Die Entwicklung von Methoden zur stereoselektiven Synthese von  $\beta$ -Hydroxyketonen (Aldolen) ist seit langem das Thema zahlreicher Untersuchungen in der Organischen Chemie. Erste Erfolge erzielte man durch die Verwendung äquimolarer Mengen eines chiralen Auxiliars<sup>[1]</sup> und in letzter Zeit durch das Design von Übergangsmetall-Katalysatoren.<sup>[2]</sup> Eine Alternative zur direkten enantioselektiven Synthese ist die Anwendung der kinetischen Racematspaltung.<sup>[3, 4]</sup> Überraschenderweise hat die Anwendung dieser Strategie auf die Aldolreaktion so gut wie keine Beachtung gefunden.<sup>[3b, 5, 6]</sup> Kürzlich haben wir die Entwicklung, die Anwendungsbreite, die Struktur, die hohe Stereoselektivität und den Wirkungsmechanismus von zwei Aldolase-Antikörpern beschrieben, 38C2 (Aldolase-Antikörper 38C2, Kat.-Nr. 47,995-0 und 48,157-2, Aldrich) und 33F12.<sup>[7]</sup> Da diese Antikörper sowohl die Aldoladdition als auch die Retro-Aldolreaktion katalysieren können, überlegten wir uns, sie auch für die kinetische Racematspaltung von Aldolen einzusetzen. Mit nur einem katalytischen Antikörper könnten dann beide Aldol-Enantiomere erhalten werden (Schema 1).

Um das Potential der Antikörper-katalysierten kinetischen Racematspaltung von Aldolen zu bestimmen, untersuchten wir die Kinetik der Retro-Aldolisierung von (*S*)-1 und (*R*)-1



Schema 1. Herstellung der beiden Aldol-Enantiomere durch denselben katalytischen Antikörper.

[\*] Prof. Dr. R. A. Lerner, Prof. Dr. C. F. Barbas III, Dr. G. Zhong, Dr. D. Shabat, Dr. B. List, J. Anderson, Dr. S. C. Sinha  
The Skaggs Institute for Chemical Biology und  
Department of Molecular Biology  
The Scripps Research Institute  
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Fax: (+1) 619-784-9098  
E-mail: carlos@scripps.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (CA27489) unterstützt. Wir danken der Sharpless-Arbeitsgruppe und K. R. Dress für Unterstützung. B.L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

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