

Rühren durchgeführten Reaktion keine großen Zeolithkristalle erhalten. Dies weist darauf hin, daß Konzentrationsgradienten beim Übergang der chemischen Spezies vom kompakten Rohmaterial zu den Zeolithkeimen eine wichtige Rolle spielen. Danach wären sowohl die kleine spezifische Oberfläche der kompakten Ausgangsmaterialien als auch die im Rahmen des statischen Kristallisationsprozesses auftretenden Konzentrationsgradienten wichtige Charakteristika der BMD-Technik.

Natürliche Zeolithe können in Form großer Einkristalle vorkommen, aber bisher erschien es schwierig, solche im Labor zu synthetisieren. Während sich die natürlichen Kristalle, wie man annimmt, in statischen natürlichen Prozessen aus kompakten Mineralen bilden, werden künstliche Zeolithkristalle gewöhnlich aus pulvrigen oder kolloidalen Ausgangsmaterialien synthetisiert. Insofern ähnelt der hier vorgestellte BMD-Prozeß den natürlichen Vorgängen.

Experimentelles

Pulverröntgenbeugungsmessungen: Aus den Kristallen wurde das Pulver durch Verreiben in einem Achatmörser erhalten. Pulverröntgenbeugungsmuster wurden auf einem Rigaku-Rint-2500-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und $\theta/2\theta$ -Scans bei einer 2θ -Scangeschwindigkeit von 1 Grad min^{-1} gemessen.

Röntgenbeugungsmessung an einem MFI-Einkristall: Ein MFI-Kristall wurde in der Mitte eines für das Rigaku-Rint-2500-Diffraktometer geeigneten durchlässigen Probenhalters mit Aluminiumklebeband befestigt. Nachdem die Position der Kristalloberfläche in bezug auf die horizontale Ebene des Halters justiert war, wurde das Röntgenbeugungsmuster gemessen. Die Reflexe wurden den ($h00$)- und ($0k0$)-Netzebenen zugeschrieben ($h = 2, 4, 6, 8$; $k = 2, 4, 6, 8$). Es ist sehr schwierig, mit solch einer einfachen Messung zwischen diesen Reflexen zu unterscheiden, da die kristallographische Elementarzelle des MFI-Gerüsts primitiv orthorhombisch mit Abmessungen von $a = 20.022$, $b = 15.009(2)$, $c = 13.383 \text{ Å}$ ist und die genannten Reflexe daher an sehr ähnlichen Positionen beobachtet werden.^[6]

Einkristall-Röntgenbeugungsmessungen an einem JBW-Einkristall: Die Röntgenbeugungsdaten wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Struktur des untersuchten Kristalls ist orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit $a = 16.457(3)$, $b = 15.009(2)$, $c = 5.234(5) \text{ Å}$, $Z = 4$ und $\rho_{\text{ber.}} = 2.400 \text{ g cm}^{-3}$. Sie stimmt gut mit der publizierten Struktur von JBW überein.^[7]

Eingegangen am 12. März 1999 [Z13150]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2725–2727

Schlagwörter: Kristallwachstum • Synthesemethoden • Zeolithe

- [1] a) G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 359–376; b) G. D. Stucky, J. E. Mac Dougall, *Science* **1990**, *247*, 669–678; c) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 273–276; d) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612–649.
- [2] a) J. F. Charnell, *J. Cryst. Growth* **1971**, *8*, 291–294; b) W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, *17*, 1–230 (Atlas of Zeolite Structure Types, 4. Aufl.).
- [3] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garcés, *Nature* **1993**, *365*, 239–242.
- [4] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *346*, 819–824.
- [5] a) J. Kornatowski, *Zeolites* **1988**, *8*, 77–78; b) Z. Daping, Q. Shilun, P. Wenqin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1313–1314; c) I. Girnus,

- K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, G. Döring, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 537–541; d) Y. Yokomori, Y. Kawachi, *Zeolites* **1995**, *15*, 637–639; e) Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang, Y. Yue, *Zeolites* **1995**, *15*, 745–753; f) T. Okubo, *Zeolites* **1996**, *13*, 49–55.
- [6] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, *Zeolites* **1996**, *16*, 522–523 (Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 3. Aufl.).
- [7] S. Hansen, L. Fálth, *Zeolites* **1982**, *2*, 162–166.

SMTP-1: das erste funktionalisierte Metalloporphyrin-Molekularsieb mit großen Kanälen**

Kuan-Jiuh Lin*

In memoriam Ta-shou Chou

Die Zeolithforschung ist ein interessantes Teilgebiet der supramolekularen Chemie geworden. Besonders kristalline Zeolithe und Zeotype mit einheitlichen Porengrößen zwischen 10 und 20 Å werden vielfach als Katalysatoren, Molekularsiebe und Biosensoren verwendet.^[1–3] Seit einiger Zeit richtet sich das Interesse auch auf organische Zeolithanaloga und Koordinationspolymere, um Materialien mit Eigenschaften zu erhalten, die anorganische Zeolithe nicht aufweisen. Bisher konnten aber nur wenige Gerüststrukturen mit großen Hohlräumen oder Kanälen hergestellt werden.^[4] Auch weisen diese Strukturen bisher ungelöste Probleme auf, die die Acidität sowie die mechanische und thermische Stabilität betreffen.^[5] Daher ist das Design und die Synthese robuster, luftstabiler poröser Zeolithe auf der Basis von Koordinationspolymeren eine große Herausforderung für Materialchemiker.

Wir untersuchen, wie sich neuartige Koordinationspolymer-Zeolithe durch die zur Herstellung von Zeolithen häufig genutzte und bewährte Hydrothermalsynthese herstellen lassen.^[6] Wir konnten die Symmetrie und die Funktionalität des dianionischen Quadratsäureliganden $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ jüngst erfolgreich als robustes und steifes Bindeglied zur Herstellung von offenen Koordinationspolymeren nutzen. Dies ermutigte uns, das Dianion tpy (H₂tpy = 5,10,15,20-Tetrakis(4-pyridyl)porphyrin) als Baueinheit einzusetzen, das in gleichem

[*] Prof. K.-J. Lin^[+]
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, 11529, Taipei (Taiwan)
Fax: (+886) 2-27831237
E-mail: kjlin@chem.sinica.edu.tw

[+] Derzeitige Adresse:
Department of Chemistry, National Chung-Hsing University, Taichung (Taiwan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Academia Sinica und dem National Science Council der Republik China unterstützt. Ich danke Gene-Hsiang Lee und Prof. Yu Wang von der National Taiwan University für die Aufnahme und die Verfeinerung der Röntgendaten und Dr. Chin-Ti Chen sowie Prof. Sunney I. Chan für hilfreiche Diskussionen.

Abstand zueinander vier Pyridylgruppen an einem Porphyrinring aufweist, was eine steife Konformation bedingt. Wir vermuteten, daß die Reaktion von tpyr mit einem zweiwertigen Übergangsmetall der vierten Periode ein Metalloporphyrinmaterial mit nanometergroßen Hohlräumen geben würde.^[4c, 7] Auf Porphyrinen basierende Strukturen weisen ein enormes Anwendungspotential als Biomimetikmodelle sowie als funktionelle Materialien für den Transport von Energie, Ladung, Molekülen und Ionen auf.^[8]

Durch Solvothermalsynthese stellten wir ein Cobalt(II)- und zwei Mangan(II)-porphyrinate her, die wir alle mit SMTP-1 (Supramolekulare Materialien aus Taiwan auf Porphyrinbasis) bezeichnen. Kristalle aller drei Produkte wurden in statischen Autoklaven bei 200 °C unter autogenem Druck in 48 h erhalten. Bei den meisten Reaktionen entstanden Bündel miteinander verwachsener Kristalle, zur Röntgenstrukturanalyse ausreichend große Einkristalle waren aber auch vorhanden.^[9] Kristallines SMTP-1 ist luftstabil und in Wasser unlöslich. Die Produkte sind Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Elementaranalysen, Thermogravimetrie-Untersuchungen und FT-IR-Spektren zufolge neutrale poröse Gerüste der allgemeinen Formel $[M(tpyr)]_6 \cdot G$ (**1**: $M = Co^{II}$, $G = 12 CH_3COOH \cdot 12 H_2O$; **2**: $M = Mn^{II}$, $G = 60 H_2O$; **3**: $M = Mn^{II}$, $G = 12 C_2H_5OH \cdot 24 H_2O$).

Die Struktur von SMTP-1 besteht aus einem aus Schichten aufgebauten Gerüst mit großen Hohlräumen (Abbildung 1). In jeder Schicht sind die sekundären Baueinheiten die

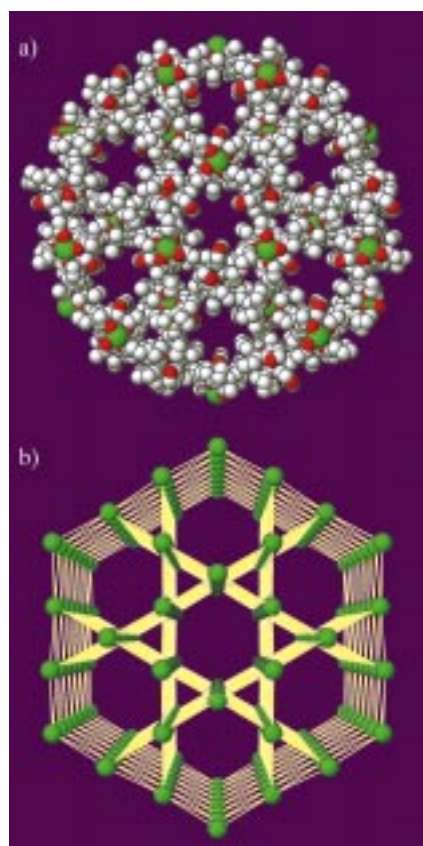


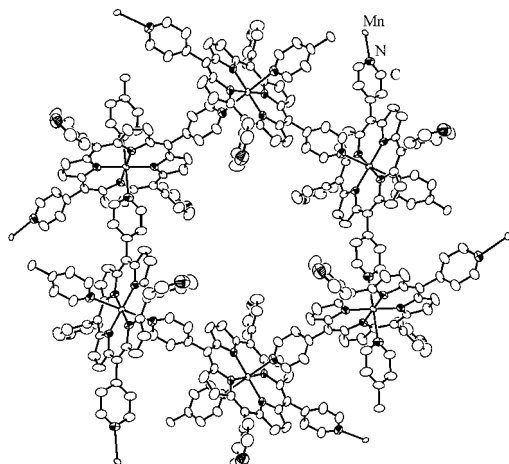
Abbildung 1. Perspektivische Ansicht der Gerüststruktur von SMTP-1 entlang der kristallographischen *c*-Achse. a) Kalottenmodell; b) Skelettdarstellung ($M \cdots M$ -Verbindungen). Die hexagonalen Kanäle haben Abmessungen von $a/2 \times a/\sqrt{3}$ ($17 \times 20 \text{ \AA}$). Wasserstoffatome und Solvensmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

cyclischen Metalloporphyrinhexamere und Spiropentamere.^[10] An jedem Metallzentrum liegt die lokale Symmetrie $\bar{1}$ vor; die Zentren sind oktaedrisch von vier Stickstoffatomen des Porphyrins (durchschnittliche Bindungslängen: Co-N $1.994(5) \text{ \AA}$ bei **1**; Mn-N $1.992(4)$ und $2.097(3) \text{ \AA}$ bei **2** bzw. **3**) und von zwei Stickstoffatomen der *trans*-ständigen Pyridylgruppen von tpyr (Co-N $2.292(5) \text{ \AA}$ bei **1**; Mn-N $2.294(5)$ und $2.411(3) \text{ \AA}$ bei **2** bzw. **3**) umgeben. Die tpyr-Baueinheit ist an einer *trans*- $\mu_{1,3}$ -Koordination beteiligt. Wie von 5,10,15,20-Tetraarylporphyrinen gewohnt, sind auch in unseren Verbindungen die Diederwinkel zwischen den Ebenen der Pyridinringe und der Porphyrinringebene groß (110° bei den an Metallzentren gebundenen Pyridinringen und 68° bei den anderen). Die Verbindung SMTP-1 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ und liegt demzufolge um eine kristallographische $\bar{3}$ -Lage. Dies entspricht der maximal möglichen Punktgruppensymmetrie (D_{3d}), die von einer $[M(tpyr)]_6$ -Verbindung eingenommen werden kann. Bemerkenswerte Eigenschaften der SMTP-1-Struktur sind der hexamere Käfig, dessen innerer Durchmesser mit 20 \AA sehr groß ist, und die funktionellen Pyridinfenster (Abbildung 2). Weiterhin sind benachbarte Schichten infolge der natürlichen Neigung zur π -Überlappung in Porphyrinmolekülen durch nichtkovalente π - π -Wechselwirkungen aneinander „geklebt“, so daß die Hohlräume einander verdecken. Dies führt zu einem unendlich ausgedehnten hexagonalen Kanal entlang der kristallographischen *c*-Achse (Abbildung 1). Wie vermutet haben die hexagonalen Kanäle die Abmessungen $a/2 \times a/\sqrt{3}$ ($17 \times 20 \text{ \AA}$). Die effektive Porengröße von $13 \times 16 \text{ \AA}$ ^[11] ähnelt der des Phosphatminerals Cacoenit.^[12] Obwohl die Pyridylgruppen in die Fenster ragen, ist die Struktur wegen der großen N \cdots N-Abstände (8.37 \AA) zwischen den Pyridylgruppen und des großen Projektionswinkels (70° ; Abbildung 2c) ausgesprochen offen.

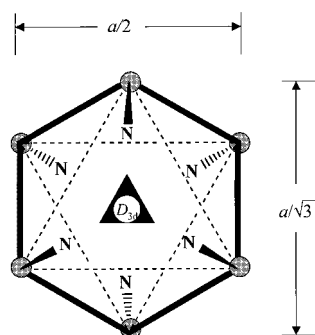
Die interessanteste Eigenschaft der SMTP-1-Struktur ist das Vorliegen von stark fehlgeordneten Solvensmolekülen in den Poren und Kanälen. Diese konnten bei der Strukturanalyse nicht vollständig lokalisiert werden und werden daher hier nicht beschrieben. Weitere Untersuchungen mit anderen Methoden sind nötig, um die Solvensmoleküle näher zu charakterisieren. Thermogravimetrie-Analysen ergaben, daß die Gastmoleküle unterhalb von 200°C den Feststoff verlassen; das Kristallgitter ist thermisch allerdings bis 400°C stabil.^[13] Auch konnte anhand von Röntgenpulverdiagrammen belegt werden, daß das poröse Gerüst auch nach dem Entfernen der Solvensmoleküle durch zweistündiges Erhitzen auf 200°C und auch nach mehrstündiges Erhitzen der Kristalle in siedendem Rohöl noch intakt war.

Angesichts der strukturellen und thermischen Stabilität des SMTP-1-Gerüsts könnten drei Eigenschaften unseres neuartigen, funktionellen Molekularsiebs potentiell genutzt werden. Die ungewöhnlichen Fenster mit sowohl hydrophoben als auch hydrophilen Eigenschaften könnten neue Möglichkeiten zur Verwendung des Materials als formselektives Molekularsieb eröffnen. Zu adsorbierende oder desorbierende Moleküle könnten wegen ihrer Form und ihrer Größe ausgeschlossen werden, und große Moleküle würden möglicherweise flach zusammengedrückt, um durch die Öffnung zu passen. Weiterhin könnte der Extrakäfig ein Reaktionsraum

a)



b)



c)

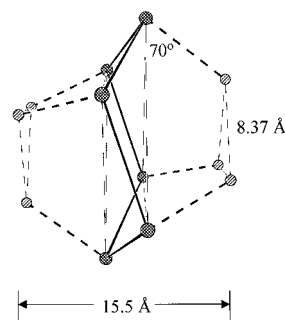


Abbildung 2. Ansicht des hexameren Käfigs, der einen polaren Hohlraum der Größe $17 \times 20 \times 15 \text{ Å}^3$ aufweist. a) ORTEP-Darstellung entlang der dreizähligen c -Achse (Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). b) Skelettdarstellung mit der Punktgruppensymmetrie D_{3d} . c) Ansicht senkrecht zur C_3 -Achse. Die Co^{II} - und Mn^{II} -Zentren sind schraffiert und die N-Zentren kreuzschraffiert wiedergegeben.

sein, in dem sich bei Katalysereaktionen sperrige Intermediate bilden, und die Stickstoffatome der Pyridinringe können möglicherweise als Koordinationsstellen bei Intercalationen dienen.^[14]

Diesen Ergebnissen zufolge ist zu vermuten, daß es eine große Gruppe von Metalloporphyrinatstrukturen gibt, deren Synthese allerdings noch aussteht. Einige Phasen mit ungewöhnlichen Porenöffnungen sollten durch Hydrothermalsynthese herstellbar sein. Die Verwendungsmöglichkeit von mit organischen Gruppen funktionalisiertem SMTP-1 als formselektivem Katalysator wird derzeit untersucht.^[15]

Experimentelles

1: Eine Mischung aus $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2384 g), H_2tpyp (0.1243 g), wäßriger CsOH -Lösung (0.3 mL, 50 Gew.-%), CH_3COOH (4 mL) und H_2O (4 mL) wurde in einem mit Teflon ausgekleideten 23-mL-Stahlautoklaven 48 h auf 200°C erhitzt und danach mit 9 K h^{-1} auf 70°C abgekühlt. Die entstandenen purpurfarbenen, nadelförmigen Kristalle wurden abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anhand von Röntgenpulverdiagrammen ließ sich zeigen, daß nur eine Phase vorlag. Die Ausbeute an kristallinem Material betrug 85% (0.1416 g) bezogen auf tpyp , und die Synthese war sehr gut reproduzierbar. Elementaranalyse (%): ber.: C 63.54, N 13.48, H 3.88; gef.: C 63.98, N 14.93, H 4.08.

2: Eine Mischung aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1719 g), H_2tpyp (0.1171 g), wäßriger CsOH -Lösung (0.3 mL, 50 Gew.-%) und H_2O (10 mL) wurde in einem mit Teflon ausgekleideten 23-mL-Stahlautoklaven 48 h auf 200°C erhitzt und dann mit 9 K h^{-1} auf 70°C abgekühlt. Außer den entstandenen purpurfarbenen, nadelförmigen Kristallen (Ausbeute 5%) lagen nichtidentifizierte, braune Materialien vor. Elementaranalyse (%): ber.: C 56.41, N 13.16, H 7.10; gef.: C 56.97, N 13.20, H 3.26.

3: Eine Mischung aus $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0839 g), H_2tpyp (0.1219 g), wäßriger CsOH -Lösung (0.3 mL, 50 Gew.-%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4 mL) und H_2O (4 mL) wurde in einem mit Teflon ausgekleideten 23-mL-Stahlautoklaven 48 h auf 200°C erhitzt und dann mit 9 K h^{-1} auf 70°C abgekühlt. Die entstandenen purpurfarbenen, nadelförmigen Kristalle wurden abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anhand von Röntgenpulverdiagrammen ließ sich zeigen, daß nur eine Phase vorlag. Die Ausbeute an kristallinem Material betrug 86% (0.1385 g) bezogen auf tpyp , und die Synthese war sehr gut reproduzierbar. Elementaranalyse (%): ber.: C 63.54, N 13.48, H 3.88; gef.: C 63.98, N 14.93, H 4.08.

Eingegangen am 31. März 1999 [Z13233]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2730–2732

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Mikroporosität • Porphyrinoide • Supramolekulare Chemie • Zeolithanaloga

- [1] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, Jr., M. E. Davis, *Nature* **1996**, 381, 295–298.
- [2] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080–2085.
- [3] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, K. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320–323.
- [4] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; b) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792–795; c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727–729.
- [5] a) C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431–1433; b) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725–1727; c) Y. Aoyama, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 198, 131–161.
- [6] K.-J. Lin, K.-H. Lii, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2166–2167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2076–2077.
- [7] a) M. P. Byr, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9480–9497; b) R. K. Kumar, I. Goldberg, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3176–3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3027–3030; c) C. M. Drain, F. Nifatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2478–2481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344–2347.
- [8] V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105–1111.
- [9] Kristallstrukturanalysen: Siemens-SMART-System mit CCD-Detektor; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107 \text{ Å}$; die Strukturen wurden mit SHELXTL-PLUS gelöst und mit SHELXL-93 mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert. Die stark fehlgeordneten Solvensmoleküle konnten nicht vollständig lokalisiert werden. Kristallstrukturdaten für **1**: Kristallabmessungen $0.55 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 32.7432(3)$, $c = 9.3124(2) \text{ Å}$, $V = 8645.9(2) \text{ Å}^3$, $Z = 9$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $R_1 = 0.094$, $wR_2(F^2) = 0.26$, $\text{GOF} = 1.155$, min./max. Restelektronendichte $-0.48/1.539 \text{ e Å}^{-3}$; **2**: Kristallabmessungen $0.50 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 32.7624(2)$, $c = 9.3410(2) \text{ Å}$, $V = 8683.1(1) \text{ Å}^3$, $Z = 9$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$,

$R_1 = 0.074$, $wR_2(F^2) = 0.20$, $GOF = 1.073$, min./max. Restelektronendichte $-0.56/1.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; **3**: Kristallabmessungen $0.45 \times 0.07 \times 0.06 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 33.3099(2)$, $c = 9.3306(2) \text{ \AA}$, $V = 8965.8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 9$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $R_1 = 0.063$, $wR_2(F^2) = 0.175$, $GOF = 1.094$, min./max. Restelektronendichte $-0.51/0.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ 116979 (**1**), -116980 (**2**) und -116981 (**3**) 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.
- [11] Dies ist eine stark vereinfachte Darstellung. Die Abmessungen der Kanäle und Hohlräume wurden aus den kristallstrukturanalytisch erhaltenen Abständen zwischen den Kernen errechnet. Die effektive Querschnittsfläche beträgt danach unter Berücksichtigung des van-der-Waals-Radius des Metalloporphyrins (ca. 2.0 \AA) etwa $13 \times 16 \text{ \AA}$. N_2 -Adsorptions/Desorptions-Isothermen zufolge beträgt die Porengröße von **1** etwa 5.8 \AA . Näheres zum Adsorptionsverhalten von SMTP-1 wird an anderer Stelle beschrieben werden.
- [12] P. B. Moore, J. Shen, *Nature* **1983**, 306, 356–358.
- [13] Beim Aufheizen mit IR-Strahlung (Mark-2-HP-Feuchtigkeitsmesser) werden die Gastmoleküle unterhalb von 200°C vollständig entfernt: Bei **1** und **3** betragen die Gewichtsverluste 17.82 % (ber. 18.77 %) bzw. 20.37 % (ber. 19.65 %). Die solvensfreien Verbindungen sind bis zu 420 bzw. 450°C thermisch stabil.
- [14] H. P. Wu, C. Janiak, L. Uehling, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2627–2628.
- [15] K.-J. Lin, C.-T. Chen, unveröffentlichte Ergebnisse.

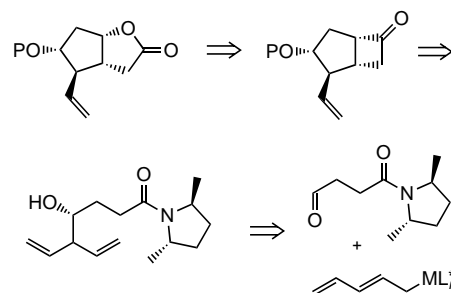
Eine konvergente Strategie zur asymmetrischen Synthese enantiomerenreiner Bicyclen über eine siliciumgesteuerte Cycloaddition: Synthese von enantiomerenreinem Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on**

Jean-Michel Adam, Léon Ghosez* und Kendall N. Houk

Professor Teruaki Mukaiyama zum 75. Geburtstag gewidmet

Bicyclische Cyclobutanone sind äußerst vielseitige Bausteine, die zur Totalsynthese mehrerer wichtiger biologisch aktiver Produkte verwendet wurden.^[1] In unserer Gruppe wurde

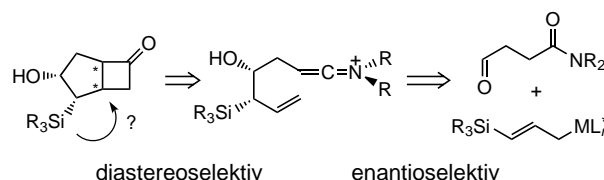
eine konvergente Strategie zur Synthese enantiomerenreiner Bicyclo[3.2.0]heptanone entwickelt, die zu verschiedenen Prostanoid-Zwischenprodukten ungesetzt wurden (Schema 1).^[2]



Schema 1. Bisheriger Ansatz mit zwei chiralen Auxiliaren.

Diese konvergente Strategie erforderte zwei Chiralitätsquellen: Die Liganden L^* des Metalls bestimmen den stereochemischen Verlauf der Allylmethylierung und die Dimethylpyrrolidineinheit die Seitenselektivität der Cycloaddition. Die asymmetrische Induktion durch die geschützte Hydroxygruppe (1,3-Induktion) war in der Tat sehr gering, wie in einem Kontrollexperiment ohne chirales Pyrrolidin gezeigt wurde.^[2b]

Kürzlich zogen wir die Möglichkeit in Betracht, die Seitenselektivität durch die Wahl eines geeigneten Allylsubstituenten zu kontrollieren.^[3] Eine Silylgruppe wurde als stereodirigierende Funktionalität gewählt. Durch die stereoselektive Addition eines chiralen Allylmetallreagens an einen Aldehyd sollte sie in effizienter Weise mit der erforderlichen relativen und absoluten Konfiguration eingebaut werden können (Schema 2).



Schema 2. Strategie dieser Arbeit: Anwendung einer siliciumgesteuerten [2+2]-Cycloaddition.

Wir erwarteten, daß der Silylsubstituent nicht nur die Doppelbindung für einen elektrophilen Angriff aktivieren, sondern auch die Seitenselektivität kontrollieren würde.^[4] Da aber der geschwindigkeits- und selektivitätsbestimmende Schritt der Cycloaddition die Bildung eines Siebenring-Zwischenprodukts beinhaltet^[5] (wie z. B. **3a** und **3b**, Schema 3), überprüfen wir unsere Hypothese rechnerisch.

Untersuchungen dieser Reaktion mit Ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie-Methoden^[6] führten zu einem Mechanismus, der mit einem elektrophilen Angriff der Keteniminiumgruppe am Alken beginnt; das dabei gebildete überbrückte Enamin-Kation (ein verzerrtes Cyclopropylcarbanyl-Kation) cyclisiert dann über eine sehr geringe Aktivierungsbarriere zum Cyclobutaniminium-Ion (Schema 3). Im Fall des silylsubstituierten Substrats **1** wurden mit RHF/6-31G*-Rechnungen^[7] für den ersten Schritt der Reaktion vier energetische

[*] Prof. Dr. L. Ghosez, J.-M. Adam
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Université catholique de Louvain
place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)
Fax: (+32) 10-474-168
E-mail: ghosez@chor.ucl.ac.be

Prof. Dr. K. N. Houk
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom FRIFA (Stipendium an J.-M.A.), vom FNRS (Stipendium an J.M.A.), vom Ministère de l'Éducation et de la Recherche Scientifique de la Communauté française de Belgique (Actions concertées 91/96-145 und 96/01–197) und von der University of California, Los Angeles (Grant an J.-M.A.), unterstützt.