

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Metakaolinit **

Von João Rocha und Jacek Klinowski *

Obwohl die Umwandlung von Kaolinit in Mullit – eine der wichtigsten Reaktionen auf dem Gebiet der Keramik-techniken – seit mehr als hundert Jahren untersucht wird^[1], sind bis heute noch viele Fragen unbeantwortet. Zu den wichtigsten gehören die nach der Struktur von Metakaolinit und den Beziehungen zwischen den Hochtemperaturphasen, da ihre Beantwortung helfen könnte, die bemerkenswerte Reaktivität von Metakaolinit, der Ausgangsstoff für wichtige Materialien wie Zeolithe, Ultramarine, Porzellan, Zement und Keramiken ist, zu verstehen. Wir haben nun diese Reaktionsfolge mit hochauflösender ^{27}Al - und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie [MAS (Magic Angle Spinning)-NMR] untersucht. Es wurden bereits ähnliche Studien veröffentlicht^[2–6], jedoch fällt deren Beurteilung schwer, da sie keine detaillierten Angaben zu den zur Spektrenaufnahme verwendeten Parametern enthalten.

Wir verwendeten Kaolinitproben unterschiedlicher Kristallinität: die Probe 1 aus Cornwall hatte einen Hinckley-Index^[7] von 1.24 (hochkristallin), die Probe 2 aus Brasilien einen von 0.42 (wenig kristallin). Beide wurden an Luft 1 h bei Temperaturen zwischen 400 und 1000 °C calciniert ($\Delta T = 50$ K, Bettiefen 6–7 mm). Eine weitere Kaolinitprobe wurde 24 h bei 600 °C calciniert und dann 2 h bei 80 °C mit 1M KOH behandelt.

NMR-Spektren von Kaolinit enthalten generell ein ^{29}Si -Resonanzsignal bei $\delta = -91.5$ und ein ^{27}Al -Resonanzsignal bei $\delta \approx 0$, die einer $\text{Q}^3\text{-Si}$ -Umgebung^[16] bzw. einem sechsfach koordinierten Al zuzuordnen sind (siehe Abb. 1a). Unsere NMR-Untersuchungen ergaben nun eine Nahordnung in Metakaolinit und Unterschiede im Dehydratisierungsprozeß der Kaolinite unterschiedlicher Kristallinität. Sowohl bei dem wenig als auch bei dem hochkristallinen Kaolinit konnten wir nach dem Calcinieren bei 480–500 °C erstmals drei ^{29}Si -MAS-NMR-Signale, $\delta = -91.5$, -96.7 , -100.5 , auflösen (Abb. 2). Diese Spektren können wie die der bei 550–900 °C calcinierten Kaolinitproben mit minimal fünf Signalen ($\delta = -91.5$, -96.7 , -100.5 , -103.4 , -107.7) simuliert werden (Abb. 2). Die Behauptung, daß in den ^{29}Si -NMR-Spektren von Metakaolinit Feinstrukturen auftreten^[5,6], wurde nach unserer Auffassung nicht zweifelsfrei

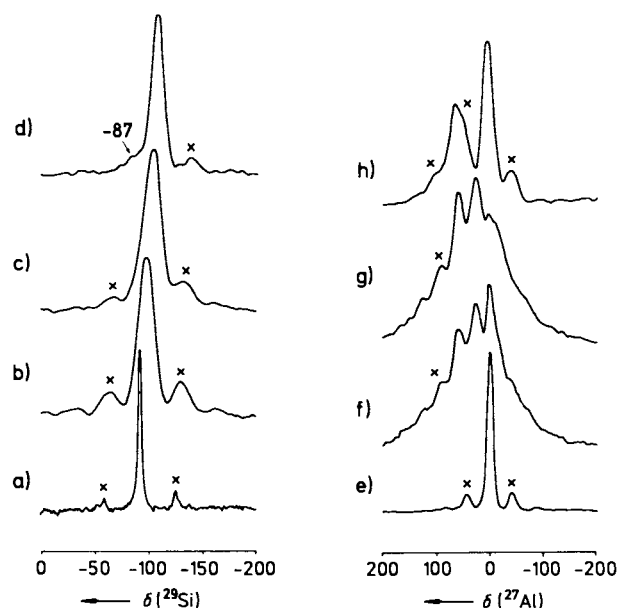


Abb. 1. ^{29}Si - (links) und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren (rechts) von Probe 1 [a) und e), $T = 20$ °C] und den Proben, die daraus durch Calcinieren bei $T = 550$ [b) und f)], 800 [c) und g)] und 1000 °C [d) und h)] erhalten wurden. Die Spektren a)–c), e), g) und h) sind auch für Probe 2 und daraus erhaltenen Metakaolinite, die Spektren d) und f) nur für die hochkristalline Probe 1 charakteristisch. Die NMR-Spektren wurden bei 79.5 (^{29}Si) und 104.2 MHz (^{27}Al) mit einem Bruker-MSL-400-Multikern-Spektrometer aufgenommen (δ relativ zu externem TMS bzw. externem $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Es wurde ein Andrew-Beams-Probenkopf verwendet, die Spinnergeschwindigkeit betrug 3 bzw. 5 kHz (Luftantrieb). Für die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden Radiofrequenzpulse von 50° und eine Wartezeit von 30 s verwendet, für die ^{27}Al -NMR-Spektren sehr kurze und starke Radiofrequenzpulse (0.6 μs , entsprechend einem Pulswinkel von 9°) und eine Wartezeit von 0.2 s. x = Rotationsseitenbande.

belegt; in einem Fall berief man sich auf eine verbesserte Auflösung. Saturation-Recovery-Experimente von uns haben aber gezeigt, daß die ^{29}Si -Spin-Gitter-Relaxationszeit ungefähr 17 s beträgt, während die meisten veröffentlichten Ergebnisse mit Wartezeiten zwischen 2 und 5 s erhalten wur-

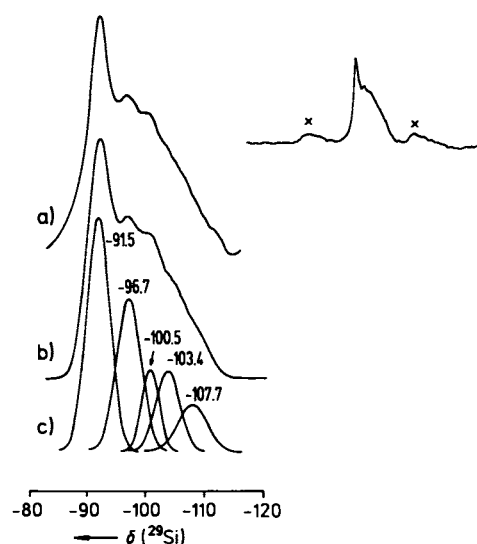


Abb. 2. a) Für beide Kaolinite nach Calcinieren bei 480–500 °C charakteristisches experimentelles ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum. b) Entsprechendes unter Verwendung von Gauß-Signalen mit den in c) angegebenen Verschiebungswerten simuliertes Spektrum. Das rechts gezeigte Spektrum stammt von hochkristallinem, bei 500 °C calciniertem Kaolinit.

[*] Dr. J. Klinowski, J. Rocha
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der E.C.C. International und der Universität von Aveiro gefördert. Wir danken Dr. G. Engelhardt, Dr. J. M. Adams und Dr. M. W. Anderson für ihre Diskussionsbereitschaft.

den. Daher ist es wahrscheinlich, daß einige Signale im Spektrum des Metakaolinitis unter diesen Bedingungen gesättigt waren.

Durch Calcinieren bei 480–920 °C hergestellter Metakaolinit lieferte drei ^{27}Al -NMR-Signale, $\delta \approx 0, 28, 57$, die sechs-, fünf-^[18, 9] bzw. vierfach koordiniertem Al zugeordnet werden. Die Probe, die nach dem Calcinieren mit KOH behandelt wurde, ergab drastisch andere relative Signalintensitäten: Das Verhältnis sechs- : fünf- : vierfach koordiniertem Al betrug im unbehandelten Metakaolinit 0.6 : 1 : 1 und im behandelten 0.1 : 0.4 : 1. Dies zeigt, daß bei der Behandlung mit KOH einige fünf- und sechsfach koordinierte Al in vierfach koordinierte übergehen. Atomabsorptionsspektroskopisch wurde festgestellt, daß bei der Behandlung mit KOH nur etwa 2.6 Mol-% Al abgelöst werden, was beweist, daß die Unterschiede in den ^{27}Al -NMR-Spektren auf eine Änderung der Koordinationssphäre und nicht auf eine Entfernung des Aluminiums aus dem Feststoff zurückzuführen sind. Es ist bemerkenswert, daß die ^{29}Si -NMR-Spektren vor und nach der Behandlung mit KOH sehr ähnlich sind, was nahelegt, daß die Proben Bereiche mit Al-O-Al- und Al-OH-Al-, aber keine mit Si-O-Al-Bindungen enthalten. Wir haben ferner festgestellt, daß Q^4 -umgebenes Si ($\delta = -107.7$) bereits in den Proben, die nur bei 480–500 °C calciniert wurden, vorhanden ist. Diese Befunde sind in Einklang mit einer beginnenden Trennung von Al- und Si-Gerüst.

Es gelang uns noch nicht, alle ^{29}Si -NMR-Signale zuzuordnen. Dafür sind folgende Gründe denkbar: a) Es liegen unterschiedliche Si-O-Si-Bindungswinkel nebeneinander vor; b) es existieren verschiedene $\text{Q}^3(\text{m Al})$ - und/oder $\text{Q}^4(\text{n Al})$ -Lagen^[16] mit $0 < n, m < 4$, insbesondere^[10] $\text{Q}^3(1 \text{ Al})$ ($\delta = -100.5$) sowie $\text{Q}^4(1 \text{ Al})$ und/oder $\text{Q}^4(2 \text{ Al})$ ($\delta = -96.7$); c) es gibt Si-OH-Gruppen^[6].

Bei Temperaturen zwischen 950 und 1000 °C calcinierte Proben beider Kaolinite weisen ein bei $\delta = -110$ zentriertes ^{29}Si -NMR-Signal mit einer Halbhöhenbreite von $\Delta\delta = 13.5$ auf. Bei Proben, die bei niedrigeren Temperaturen calciniert wurden, betrug die Halbhöhenbreite 17–20. Dieser Befund legt nahe, daß in der amorphen Matrix der bei höherer Temperatur calcinierten Proben Cristobalit-Keime vorhanden sind. Das Spektrum der bei 1000 °C calcinierten Probe 1 zeigt deutlich ein zusätzliches schwaches Signal von Mullit bei $\delta \approx -87$. Röntgenographische Daten belegen die Anwesenheit von Mullit und γ -Aluminium in den bei 950–1000 °C calcinierten Proben 1 und 2, wobei die calcinierten Proben 1 Mullit-reicher waren.

Aufgrund unserer spektroskopischen Befunde schlagen wir vor, daß Metakaolinit folgende Strukturelemente enthält: a) isolierte Bereiche aus amorphem SiO_2 , in denen Q^4 -Einheiten dominieren; b) ein „Hauptgerüst“ aus $\text{Q}^4(\text{n Al})$ -Einheiten (mit ein oder zwei vierfach koordinierten Al-Atomen), das vermutlich in geringen Anteilen OH-Gruppen enthält (5–10 %, ermittelt durch Thermogravimetrie bei 650 °C); c) Spuren an ursprünglichem Kaolinit mit Q^3 -Si und sechsfach koordiniertem Al, die vermutlich relativ viele OH-Gruppen enthalten; d) isolierte Bereiche aus amorphem Al_2O_3 mit Al-O-Al- (oder Al-OH-Al-)Bindungen, aber keinen Si-O-Al-Bindungen; e) Bereiche mit Si-gebundenen OH-Gruppen, aber beispielsweise keinen Si-O-Al-OH-Gruppen; f) fünffach koordinierte, als Strukturdefekte fungierende Zentren, die zufällig verteilt und in allen Bereichen vorhanden sind. Sie weisen relativ viele Bindungen zu OH-Gruppen auf.

Abbildung 3a zeigt die NMR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen der unterschiedlich koordinierten Al als Funktion der Calcinierungstemperatur (die Auftragung als Funktion des Dehydratisierungsgrads ergibt einen ähnlichen

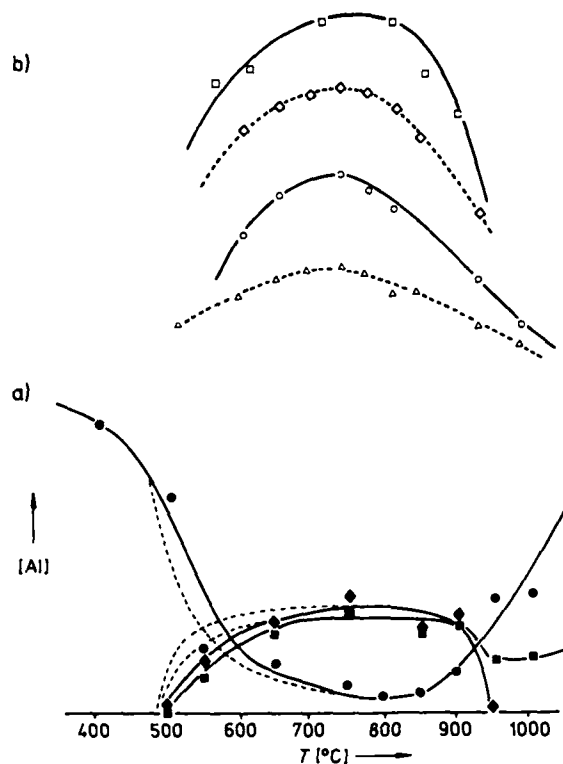


Abb. 3. a) Die Konzentration von vier- (■), fünf- (●) und sechsfach koordiniertem Al (□) als Funktion der Temperatur, bei der die Kaolinite calciniert wurden. In den Bereichen, in denen sich die Werte für Probe 1 und Probe 2 unterscheiden, geben unterbrochene Linien den Verlauf für Probe 2 wieder. Die Spektrenaufnahme ist an anderer Stelle erläutert [13]. b) Abhängigkeit einiger Metakaolinit-Eigenschaften von der Calcinierungstemperatur. Δ : Druckfestigkeit der Geomaterialien, die durch hydraulisches Binden von Metakaolinit mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als chemischem Aktivator erhalten wurden; \circ : IR-Unordnungsindex der Banden bei 460–470 cm^{-1} ; \circ : Lösungsenthalpie von Kaolinit in HF [14]; \square : Ausbeute an Zeolith X, in diesem Fall als Funktion der Temperatur, bei der die Kaolinitvorstufe gebrannt wurde [15].

Kurvenverlauf), Abbildung 3b die Abhängigkeit mehrerer Metakaolinit-Eigenschaften von der Calcinierungstemperatur. Alle Eigenschaftskurven haben ein Maximum bei 750–800 °C. Ähnliches gilt für die Temperaturabhängigkeit der auf $t = 0$ extrapolierten elektrischen Leitfähigkeit und spezifischen Lösungsgeschwindigkeit von Metakaolinit in $\text{HF}^{[11]}$ sowie des Neutralpunkts im System $\text{H}^+/\text{Kaolinit}/\text{Metakaolinit}^{[12]}$.

Ein Blick auf die drei Al-Konzentrationskurven zeigt, daß das Maximum der Reaktivität von Metakaolinit bei 750–800 °C mit einem Minimum in der Konzentration an sechsfach koordiniertem Al und mit Maxima in den Konzentrationen an vier- und fünffach koordiniertem Al zusammenfällt. Da die Existenz von fünffach koordiniertem Al charakteristisch für den Temperaturbereich ist, in dem Metakaolinit metastabil ist, liegt es nahe, diese Al-Koordination als Ursache für die erstaunliche chemische Reaktivität von Metakaolinit anzunehmen. Völlig verstanden kann die Reaktivität jedoch nur werden, wenn die Koexistenz unterschiedlicher Regionen berücksichtigt wird. Daher ist es notwendig, viele der früheren Experimente zu wiederholen und die Ergebnisse anhand der in diesem Beitrag beschriebenen Konzepte zu diskutieren. Arbeiten hierzu sind im Gange.

Eingegangen am 4. Dezember 1989 [Z 3667]

[1] H. Le Châtelier, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 10 (1887) 208.

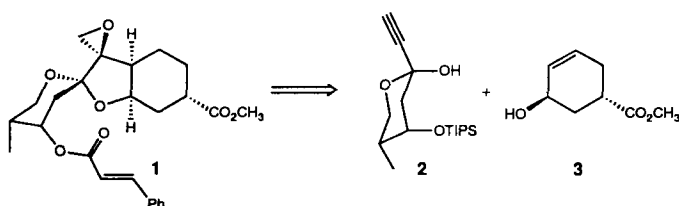
[2] S. Kormaneni, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, *Clay Miner.* 20 (1985) 327.

- [3] T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito, *Clay Miner.* 22 (1987) 37.
 [4] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, S. Aza, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C418.
 [5] J. F. Lambert, W. S. Millman, J. J. Fripiat, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3517.
 [6] R. H. Meinhold, K. J. D. Mackenzie, I. W. M. Brown, *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 163.
 [7] D. N. Hinckley, *Clays and Clay Miner. Proc. Conf.* 11 (1963) 229.
 [8] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730.
 [9] J. P. Gilson, C. Edwards, A. Peters, R. Koppuswamy, R. F. Wormsbecher, T. G. Roberie, M. P. J. Shatlock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 91.
 [10] G. Engelhardt, D. Michel: *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York 1987.
 [11] M. Murat, M. Driouche, *Clay Miner.* 23 (1988) 55.
 [12] M. Tschapek, L. Tcheichvili, C. Wasowski, *Clay Miner.* 10 (1974) 219.
 [13] J. Rocha, J. Klinowski, *Phys. Chem. Miner.*, im Druck.
 [14] A. Bachiorini, M. Murat, *C. R. Acad. Sci. Ser.* 2 303 (1986) 1783.
 [15] Br. Pat. 980 891 (1965), Union Carbide.
 [16] Die Q⁽ⁿ⁾-Nomenklatur gibt für Si an, an wie vielen Si-O-Si-Brücken eine SiO₄-Einheit beteiligt ist; siehe beispielsweise H. Eckert, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 101 (1989) 1763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1723; *Adv. Mater.* 1989, 423. Die Angabe Qⁿ(b Al) bezeichnet eine SiO₄-Gruppe, die über O-Atome an b Al-Atome und (a - b) andere Si-Atome gebunden ist.

Synthese von (+)-Phyllanthocin über eine metallkatalysierte Cycloreduktion**

Von Barry M. Trost* und Eric D. Edstrom

Die neuartige molekulare Architektur und die vielversprechende biologische Aktivität von Phyllanthosid^[1] machen sein Aglycon Phyllanthocin 1^[2] zu einem attraktiven Synthesziel^[3]. Da eine Cycloisomerisierung^[4] und eine reduktive Cyclisierung^[5] von Eninen unter sehr milden Bedingungen möglich sind, lag eine einfache, konvergente Synthese aus zwei vergleichsweise einfachen Bausteinen ähnlicher Größe nahe (vgl. Schema 1). Das Versagen vieler Übergangs-

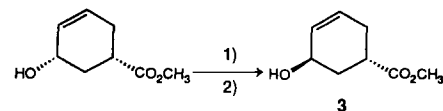


Schema 1.

metall-katalysierter Reaktionen bei anspruchsvolleren Strukturen veranlaßte uns, die generelle Anwendbarkeit solcher Prozesse zur Konstruktion sauerstoffhaltiger Heterocyclen zu testen^[6] und durch eine Synthese von (+)-Phyllanthocin 1 zu belegen, daß komplizierte Moleküle auf diese Weise aufgebaut werden können.

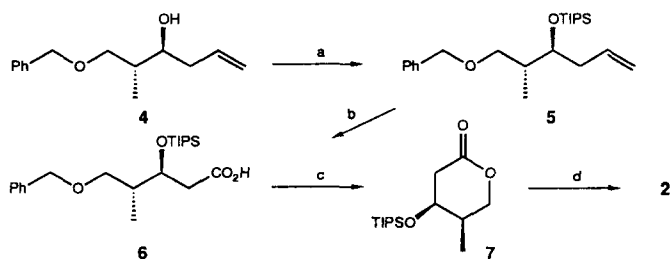
Das bekannte Cyclohexenol 3^[7] ist aus seinem *cis*-Diastereomer^[8] durch Mitsunobu-Reaktion^[9] in 85% Ausbeute leicht zugänglich (Schema 2).

Das Lactol 2 erhält man in vier Stufen aus dem bekannten (2*R**,3*S**)-2-Methyl-1-(phenylmethoxy)hex-5-en-3-ol 4^[10]



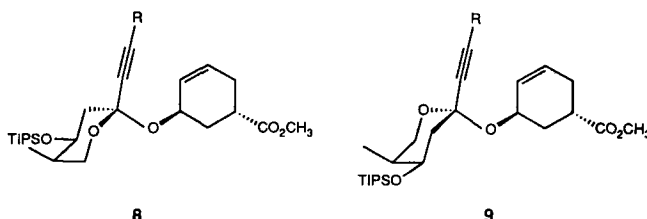
Schema 2. Synthese der Cyclohexenolkomponente 3. 1) PPh₃, DEADCAT (= C₂H₅O₂CN=NCO₂C₂H₅), HCO₂H, THF; 2) K₂CO₃, CH₃OH.

(Schema 3). Die Wahl der Schutzgruppe stellte sich als essentiell heraus, weil während der nucleophilen Additionen an das Lacton 7 leicht eine β-Eliminierung stattfindet. Die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (TIPS) ist sowohl in bezug auf ihre Einführung und Abspaltung als auch wegen ihrer chemischen Stabilität bei anschließenden Transformationen besonders geeignet^[11]. Die oxidative Olefinspaltung verlief glatt unter Phasentransfer-Bedingungen mit gepuffertem Kaliumpermanganat^[12] oder in diesem speziellen Fall unter Anwendung der Vorschrift von Lemieux und von Rudloff^[13]. Hydrogenolyse des Benzylethers 6 und nachfolgende Ansäuerung ergeben das Lacton 7^[14]. Durch Addition des Acetylids bei -78 °C und Aufarbeitung mit Methanol: Essigsäure (10:1) vermeidet man die unerwünschte β-Eliminierung. Auf diese Weise ist das Lactol 2^[14] in 68% Gesamtausbeute aus dem Olefin 4 erhältlich.



Schema 3. Synthese der Lactolkomponente 2. a) TIPS-OSO₂-CF₃, 2,6-Lutidin, CH₂Cl₂, 99%. b) NaIO₄, KMnO₄ (kat.), *tert*-C₄H₉OH, H₂O, RT, pH 7. c) H₂, 10% Pd/C, C₂H₅OH, direkt danach Pyridinium-*p*-toluenesulfonat, 5 Å-Molekularsieb, Benzol, 74% Gesamtausbeute bezogen auf 5. d) (CH₃)₃SiCl, THF, -78 °C, 93%. TIPS = [(CH₃)₂CH]₃Si.

Die Glycosidkupplung erfordert die Umsetzung des Lactols 2 mit dem Hydroxyester 3 im Molverhältnis 1:2 bei Raumtemperatur in Benzol (0.3 M), das K10-Montmorillonit^[15] und pulverisiertes Molekularsieb (5 Å) enthält (75% Ausbeute). Da wir von racemischem Material ausgegangen sind, wird eine Mischung von 8a^[14] und 9a erhalten, die nach Desilylierung zu 8b^[14] und 9b^[14] (K₂CO₃, CH₃OH, 0 °C) leicht zu trennen ist (Schema 4). Das Entstehen einer



Schema 4. Produkte der Reaktion von 2 mit 3. a, R = (CH₃)₃Si; b, R = H.

solchen Mischung ist kein Nachteil der Synthesestrategie, da die Bildung der Mischung durch Verwendung der enantiomerenreinen Synthesebausteine 2 und 3 verhindert werden kann^[16]. Für unsere Zwecke ist es wünschenswert, die Cycli-

[*] Prof. B. M. Trost, E. D. Edstrom
 Department of Chemistry, Stanford University
 Stanford, CA 94305 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH), Institute of General Medical Sciences, gefördert. Die Massenspektren wurden von der Mass Spectrometry Facility, University of California – San Francisco, unterstützt von der NIH Division of Research Resources, angefertigt.