

Stichworte: Bariumverbindungen · Calciumverbindungen · Festkörperstrukturen · Nitride

Ein poröses Zirkoniumoxophosphat sehr hoher Oberfläche durch eine tensidunterstützte Synthese**

Ulrike Ciesla, Stefan Schacht, Galen D. Stucky, Klaus K. Unger und Ferdi Schüth*

Die Synthese von MCM-41, einem Siliciumoxid mit einer hexagonalen Anordnung von zylinderförmigen Poren, deren Weite zwischen 2 und 10 nm einstellbar ist, und verwandten Materialien^[1] hat ein enormes Interesse an dieser neuen Klasse mikroporöser Festkörper ausgelöst. Bereits kurz nach Bekanntwerden von MCM-41 wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen, um die Bildung dieses porösen Festkörpers zu erklären^[2]. Monnier et al.^[2a] haben bereits früh vorausgesagt, daß sich solche mesostrukturierten Materialien auch auf der Basis anderer Metalloxide synthetisieren lassen sollten. In der Folge wurde tatsächlich eine Reihe mesostrukturierter Verbindungen mit Wolframoxid, Antimonoxid und anderen Metalloxiden beschrieben^[3,4]. Allerdings weisen diese nichtsilicatischen Materialien einen entscheidenden Nachteil auf: Es war bisher nicht möglich, das als „Templat“ benutzte Tensid durch konventionelle Verfahren wie Calciniierung oder Extraktion oder durch andere Techniken, wie die Plasmacalciniierung zu entfernen, ohne daß das Porensystem zusammenbrach. Eine Ausnahme bildet das kürzlich beschriebene TiO_2 , bei dem nach dem Calcinieren die hexagonale Porenstruktur stabil bleibt und ein poröses Material erhalten werden kann, das jedoch auch nur Oberflächen bis zu $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist^[5]. Die Ursache für die thermische Instabilität der porösen Metalloxide ist zum einen in der unterschiedlichen Oxochemie von Silicium und Metallen zu finden. So konnte beispielsweise bei Wolframoxid-Tensid-Kompositen festgestellt werden, daß die Wände aus Keggin-Ionen aufgebaut sind und darüber hinaus führende Kondensation nicht möglich ist^[6]. Ein anderer Grund ist vermutlich, daß die benutzten Oxide mehr als einen relativ stabilen Oxidationszustand haben und bei der Calciniierung durch das organische Templat reduziert und/oder durch Luftsauerstoff oxidiert werden, wobei die Struktur zusammenbricht.

Wir haben Zirkonium als Metall gewählt, da es nur einen stabilen Oxidationszustand hat und eine vielfältige Polyoxoionenchemie in wäßriger Lösung aufweist^[7]. Vorgestellt werden im folgenden zwei Synthesewege für Zirkoniumoxid-Verbindungen mit hoher Oberfläche und regelmäßigen Porensystemen, von denen einer auf Zirkoniumsulfat als Zirkoniumquelle, der andere auf Zirkoniumpropoxid basiert.

Generell wurden die Synthesen mit einem Tensid – falls nicht anders vermerkt mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid – als Templat und einer Zirkoniumverbindung in wäßriger Lösung bei 373 K durchgeführt. In der Variante mit Zirkoniumsulfat wurde $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt; in wäßrigem Medium werden polymere $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{OH}_2]_n$ -Einheiten gebildet, die

* Prof. Dr. F. Schüth, Dipl.-Chem. U. Ciesla, Dipl.-Chem. S. Schacht
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt
Telefax: Int. + 69/798-29260
Prof. Dr. G. D. Stucky
Chemistry Department, University of California at Santa Barbara
Prof. Dr. K. K. Unger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schu 744/8-1), dem Fonds der Chemischen Industrie, der US National Science Foundation (DMR 95-20971) und dem NATO Research Grant Program (CRG. 950169) gefördert. Wir danken Herrn Dr. B. Mathiasch und Frau U. Junges für die chemische Analyse und Herrn Dr. W. Jacobs für die Aufnahme der IR-Spektren.

- [1] G. J. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 689.
- [2] P. E. Rauch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1519.
- [3] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1996.
- [4] Nitride M_3N der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs wurden als schlecht charakterisierbare Verbindungen beschrieben: F. Fischer, F. Schröter, *Ber.* **1910**, *43*, 1465; R. Suhrmann, K. Clusius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 52; F. Blatter, E. Schumacher, *J. Less Common Met.* **1986**, *115*, 307.
- [5] Strukturanalyse von $\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6$: Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, $a = 1789.54$ (6) pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.745$, N in 24 e ($x = 0.8563$ (4)), Ca in 4 a, Na1 in 24 d, Na2 in 32 f ($x = 0.3292$ (2)), Ba¹ in 24 e ($x = 0.71644$ (3)), Ba² in 32 f ($x = 0.10577$ (1)), $R1 = 0.0283$ ($[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6]^{2+}$: 0.0287, $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6\text{ScN}_6]^{2+}$: 0.0283), $wR2 = 0.0452$ ($[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6]^{2+}$: 0.0453, $[\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6\text{ScN}_6]^{2+}$: 0.0471) für 512 Reflexe und 17 Parameter. $F(000) = 4000$, CAD-4-Diffraktometer, ω - θ -Scan, θ -Bereich von 2–24°, Ag_α -Strahlung, Absorptionskorrektur: ψ -Scan. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404430 angefordert werden.
- [6] Unter Ar wurden 555.6 mg (4.046 mmol) destilliertes Ba, 11.6 mg (0.289 mmol) destilliertes Ca, 37.6 mg (0.578 mmol) im Hochvakuum getrocknetes NaN_3 sowie 1223.8 mg Na-K-Legierung (69 Atom-% Na) in einen Ta-Tiegel eingeschweißt. In einer Duranglasampulle vor Oxidation geschützt, wurde diese Ampulle mit 20 K h^{-1} auf 400°C erhitzt. Nach 24 h bei dieser Temperatur wurde mit 1 K h^{-1} auf 120°C abgekühlt und 3 Monate bei dieser Temperatur getempert. Das Reaktionsgemenge wurde in einer Presse (ca. 5 kbar) von überschüssiger Legierung befreit. Es resultierte eine metallische, spröde Substanz, die zu ca. zwei Dritteln aus $\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6$ bestand. Sämtliche Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten unter gereinigtem Argon durchgeführt.
- [7] Versuche mit Ca_2N oder Ca -Ba-Legierung als Calciumquelle werden momentan durchgeführt.
- [8] Standardlose EDX-Punktanalysen an einem $\text{Na}_{14}\text{Ba}_4\text{CaN}_6$ -Kristall ergaben ein Verhältnis $\text{Ca}:\text{Ba} = 1:15.8$.
- [9] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 5.
- [10] A (Anion): N oder O.
- [11] A. Simon, E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 187.
- [12] E. T. Keve, A. C. Skapski, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1757.
- [13] P. Y. Laurent, J. Lang, M. T. LeBihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 494.
- [14] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Knip, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709.
- [15] T. Künzel, Dissertation, Universität Stuttgart, **1980**.
- [16] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49B*, 189.
- [17] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1159.
- [18] Bandstrukturrechnungen^[21,22] wurden mit dem Programmpaket EHMACC/EHPC/EHPP^[23] unter Verwendung relativistischer Single-Zeta-Orbitale und Orbitalenergien^[24] (N-2s : $H_{ii} = -26.253 \text{ eV}$, $\zeta = 1.886$; N-2p : $H_{ii} = -13.829 \text{ eV}$, $\zeta = 1.728$; Na-3s : $H_{ii} = -4.962 \text{ eV}$, $\zeta = 0.833$; Na-3p : $H_{ii} = -2.975 \text{ eV}$, $\zeta = 0.611$; Ca-4s : $H_{ii} = -5.342 \text{ eV}$, $\zeta = 1.071$; Ca-4p : $H_{ii} = -3.561 \text{ eV}$, $\zeta = 0.891$; Ba-6s : $H_{ii} = -4.440 \text{ eV}$, $\zeta = 1.279$; Ba-6p : $H_{ii} = -2.991 \text{ eV}$, $\zeta = 1.059$) durchgeführt. Es resultieren ein scharfes Band mit N-2s-Charakter (-27.0 bis -26.0 eV), ein scharfes Band mit N-2p-Charakter (-14.4 bis -13.4 eV) und ein diffuses, über das Fermi-Niveau (-4.9 eV) hinausreichendes Band (ab -8.0 eV) mit Na und Ba Charakter. Offensichtlich liegen die N-2s- und N-2p-Zustände bei zu hohen Bindungsenergien^[25], was auf eine mangelhafte Beschreibung der Subnitride im Rahmen der Extended-Hückel-Näherung zurückzuführen ist. Eine analoge Bandstrukturrechnung an NaBa_3N liefert eine Bindungsenergie der N-2p Zustände von 9.7 eV. UP-Spektren dieser Substanz zeigen jedoch, daß die experimentelle Bindungsenergie nur 2.0 eV beträgt^[25]. Das Meßergebnis steht in Einklang mit UPS-Messungen an Alkalimetallsuboxiden, die Photoemission aus den O-2p-Zuständen bei 2.7 eV zeigen^[26].
- [19] Ohne Durchführung einer Ladungsiteration ergeben sich folgende Mulliken-Atomladungen: N: -2.77 , Ba¹: $+1.58$, Ba²: $+1.14$, Ca: $+1.43$, Na1: -0.24 , Na2: -0.38 .
- [20] U. Steinbrenner, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* eingereicht.
- [21] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [22] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179.
- [23] QCPE-Programm EHMACC von M. H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann.
- [24] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.
- [25] U. Steinbrenner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **1994**.
- [26] G. Ebbinghaus, A. Simon, *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 117.

über Sulfatbrücken vernetzen können^[8]. Zwischen den Sulfatgruppen und den positiv geladenen Kopfgruppen des Tensids kommt es zu ionischen Wechselwirkungen, wodurch ein $\text{ZrO}_x(\text{SO}_4)_{2-x}$ -Tensid-Komposit gebildet wird.

Das isolierte und bei 363 K getrocknete farblose Produkt zeigt drei Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm bei sehr kleinen Winkeln (Abb. 1, Kurve A). Diese Reflexe entsprechen

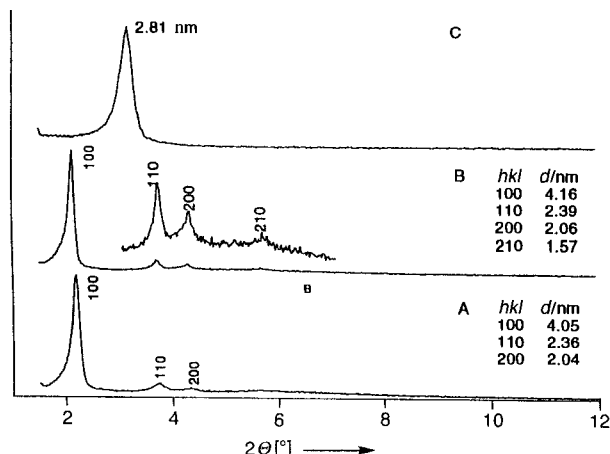


Abb. 1. Pulverdiffraktogramm der Zirkoniumoxide aus Zirkoniumsulfat. Rohprodukt („Syntheseform“), das noch das Tensid enthält (A), mit Phosphorsäure nachbehandelte Probe (B) und Probe nach Calciniierung bei 773 K (C).

Netzebenenabständen von 4.06 nm, 2.37 nm und 2.04 nm. Zwar reichen drei Reflexe normalerweise nicht für eine eindeutige Indizierung aus, jedoch können in Analogie zu MCM-41 diese Reflexe als (10)-, (11)- und (20)-Reflexe in einer zweidimensionalen $P6$ -Symmetrie interpretiert werden. Im Röntgenbeugungsdiagramm treten keine weiteren Reflexe auf. Lediglich im Bereich um 30° (20) wird ein breiter Halo beobachtet, der für amorphes Material typisch ist, was ebenfalls mit den Befunden für silicatisches Material übereinstimmt. Ob dieser Halo auf größere amorphe Bereiche zurückzuführen ist oder mit einer geringen Ordnung in den Porenwänden zusammenhängt, wie es für MCM-41 diskutiert wird, ist zur Zeit noch nicht klar. Alle bisher verfügbaren Strukturdaten legen nahe, daß die auf die oben beschriebene Weise hergestellten Zirkoniumverbindungen eine mit MCM-41 vergleichbare Struktur aufweisen^[9]. Es ist anzunehmen, daß sie vorwiegend aus einem hexagonalen Arrangement von Stäben mit Wänden aus $\text{ZrO}_x(\text{SO}_4)_{2-x}$ bestehen, deren innere Hohlräume mit Tensid ausgefüllt sind. Diese Packung von Stäben bildet ein zweidimensional geordnetes System, in dem es anscheinend keine langreichweitige Ordnung in c -Richtung gibt – ähnlich wie beim reinen, flüssigkristallinen Tensid.

Wird eine solche Probe in Luft bei 773 K 5 h calciniert, so bricht die geordnete Porenstruktur zusammen, und die Reflexe bei kleinen Winkeln verschwinden oder werden zumindest in ihrer Intensität stark reduziert. Vermutlich tritt bei der Synthese keine vollständige Kondensation in den Wänden auf, da der pH-Wert während der Reaktion unter 1 liegt.

Um die Struktur zu stabilisieren, wurde die Probe deshalb nach der Isolierung mit Phosphorsäure behandelt. Die freien, nicht kondensierten Zr-OH-Gruppen reagieren vermutlich mit den Phosphat-Ionen, was zu einer vollständigen Vernetzung der Wände führt. Die so behandelte Probe zeigt ein Diffraktogramm mit vier scharfen Reflexen, die sich, verglichen mit der unbehandelten Probe, zu kleineren Winkeln hin verschoben haben (Abb. 1, Kurve B und Tabelle 1). Auch diese Reflexe lassen

Tabelle 1. Zusammenfassung der Eigenschaften der Zirkoniumoxide, die mit Zirkoniumsulfat als Ausgangsverbindung hergestellt wurden.

Tensid	d-Wert (10) [a] [nm]	d-Wert (10) [b] [nm]	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]
C ₁₆	4.16	2.81	230	0.122
C ₁₈	4.62	3.38	320	0.153
C ₂₀	4.90	3.86	390	0.218

[a] Nach H_3PO_4 -Behandlung. [b] Nach Calciniierung bei 773 K.

sich in der $P6$ -Symmetrie als (10)-, (11)-, (20)- und (21)-Reflexe indizieren. Nach dem Calcinieren des Materials (6 h bei 773 K) erhält man eine poröse Verbindung, die allerdings nur noch einen Reflex aufweist, der einem Netzebenenabstand von 2.81 nm entspricht (Abb. 1, Kurve C). Die höher indizierten Reflexe sind nicht mehr zu beobachten; dies läßt darauf schließen, daß die Perfektion der hexagonalen Packung abgenommen hat und die langreichweitige Ordnung stark gestört ist. Die Poren sind jedoch noch erhalten, wie die Ergebnisse aus Sorptionsmessungen (siehe unten) zeigen.

Bei Variation der Kettenlänge des Tensids wurden Befunde erhalten, wie sie auch für MCM-41 bekannt sind. Wenn Trimethyl(octadecyl)- oder Icosyltrimethylammoniumbromid eingesetzt werden, verschieben sich die entsprechenden Reflexe zu kleineren Winkeln, sowohl für das Rohprodukt der Synthese als auch für die calcinierten Proben (Tabelle 1).

Die durch Stickstoffadsorption bei 77 K ermittelten Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberflächen nehmen ebenfalls mit zunehmender Kettenlänge des Tensids zu (Tabelle 1). Die C₁₆-Probe weist eine Oberfläche von 230 m² g⁻¹ auf, die C₁₈-Probe eine von 320 m² g⁻¹ und die C₂₀-Probe eine von 390 m² g⁻¹. So hohe BET-Oberflächen sind unseres Wissens für Zirkoniumoxide noch nicht erreicht worden. In einer kürzlich von M. J. Hudson et al. beschriebenen tensidunterstützten Synthese von Zirkoniumoxiden konnten Oberflächen bis zu 329 m² g⁻¹ erhalten werden^[10]. Die Materialien scheinen jedoch weder vor noch nach dem Calcinieren ein geordnetes Porensystem aufzuweisen.

Abbildung 2 zeigt die Stickstoffisothermen für die Materialien, die mit C₁₆-Tensid (Abb. 2A), C₁₈-Tensid (Abb. 2B) und C₂₀-Tensid (Abb. 2C) synthetisiert wurden. Deutlich ist der Unterschied in der Lage des steilen Anstiegs in der Isotherme zu erkennen. Während für die mit C₁₆-Tensid synthetisierte Probe der Anstieg noch bei sehr kleinen Drücken liegt und somit auf das Vorhandensein von Mikroporen hindeutet, läßt sich für die C₂₀-Tensid-Probe eine Stufe bei einem Relativdruck von etwa

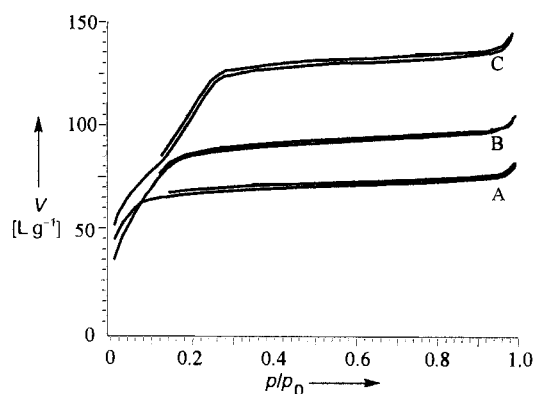


Abb. 2. Stickstoffadsorptionsisothermen bei 77.4 K für Proben, die mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid (A), Trimethyl(octadecyl)ammoniumbromid (B) und Icosyltrimethylammoniumbromid (C) synthetisiert wurden.

0.2 erkennen. Eine solche N_2 -Isotherme ist typisch für ein Material, das Poren im Übergangsbereich zwischen Mikro- und Mesoporen enthält. Ähnliche Adsorptionsisothermen sind für MCM-41 mit Poren im Bereich von etwa 2.5 nm beschrieben worden^[11], allerdings lag hier die Stufe in der Isotherme bei etwas höheren Drücken um $p/p_0 = 0.3$. Man kann daher davon ausgehen, daß die Poren der Zirkoniumoxid-Verbindung einen Durchmesser von etwa 2 nm haben. Eine genaue Bestimmung des Porendurchmessers aus der Isotherme ist nicht möglich, da die Auswertungsverfahren, wie etwa die BJH-Methode (BJH = Barrett, Joyner, Halenda) für Porendurchmesser in diesem Bereich keine zuverlässigen Daten mehr liefern. Dieser relativ kleine Porendurchmesser im Zusammenhang mit den d -Werten, die etwa denen von MCM-41 mit 3.5-nm-Poren entsprechen, legen nahe, daß die Wanddicke beim Zirkoniumoxid wesentlich größer ist als beim silicatischen MCM-41. Die durch Analyse der Stickstoffadsorption erhaltenen Strukturparameter stimmen somit sehr gut mit den Daten aus der Röntgendiffraktometrie überein: Eine zunehmende Gitterkonstante entspricht zunehmenden Porendurchmessern, Porenvolumina und BET-Oberflächen.

Die durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Schwefelgehalte der calcinierten Proben liegen unter 1 Gew.-%, die Phosphorgehalte um 10 Gew.-%. Daraus ergibt sich, daß die Wände aus etwa 45 Gew.-% Zirkoniumoxid (bezogen auf ZrO_2), 54 Gew.-% Zirkoniumphosphat (bezogen auf $Zr_3(PO_4)_4$) und nur 0.5–1 Gew.-% Zirkoniumsulfat (bezogen auf $Zr(SO_4)_2$) bestehen.

Ausgehend von Zirkoniumpropoxid wird die Synthese analog der von Huo et al. beschriebenen sauren Synthese von MCM-41 durchgeführt^[4]. Dabei wird mit stark HCl-sauren Tensidlösungen gearbeitet. Allerdings ist im Unterschied zur MCM-41-Synthese für die Bildung des entsprechenden Zirkoniumoxids die Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ notwendig. Nach Isolierung und Trocknung des Syntheseprodukts bei 363 K werden im Röntgendiffraktogramm drei Reflexe beobachtet (4.51 nm, 2.60 nm und 2.24 nm), von denen die letzten beiden allerdings von sehr geringer Intensität sind (Abb. 3, Kurve A). Der Ursprung des breiten Signals bei $6-8^\circ$ (2θ) ist noch nicht klar.

Im Gegensatz zum Material aus Zirkoniumsulfat läßt sich das aus Zirkoniumpropoxid bei 773 K calcinieren, ohne daß die Struktur vollständig zusammenbricht. Allerdings findet man

auch hier eine Verschiebung des (100)-Reflexes zu höheren Winkeln (Abb. 3, Kurve B), zudem nimmt seine Intensität stark ab. Die beiden anderen Reflexe verschwinden völlig.

Durch Stickstoffadsorption wurde eine Isotherme gemessen, die für ein mikroporöses Material typisch ist; die BET-Oberfläche liegt bei $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Der Schwefelgehalt dieses Zirkoniumoxids liegt nach dem Calcinieren um 2 Gew.-%, so daß dieses Material im wesentlichen als Zirkoniumoxid beschrieben werden kann.

Interessant für mögliche Anwendungen dieser Materialien ist die Tatsache, daß bei der normalen Calciniierung ein erheblicher Anteil des Schwefels, der in der Synthesemischung als Sulfat enthalten ist, als Sulfatschwefel im Produkt zurückbleibt. Das Vorliegen von Sulfatgruppen im calcinierten Produkt wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen.

Zirkoniumoxide sind technisch unter anderem bedeutsam als Katalysatoren und Katalysatorträger. So sind sulfatierte Zirkoniumoxide gute saure Katalysatoren. Hohe Oberflächen sind oft eine Hauptanforderung an solche Materialien. Die mit Tensidunterstützung präparierten Zirkoniumoxide könnten somit äußerst interessante technische Materialien werden.

Experimentelles

Synthese mit $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$: 2.5 g (6.87×10^{-3} mol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid werden in 85 g Wasser gelöst, und 4.55 g (0.0128 mol) $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ gelöst in 15 g H_2O , werden zugefügt, worauf ein farblos Niederschlag ausfällt. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach in verschlossenen Polypropylenbechern zwei Tage bei 100°C gehalten. Der Niederschlag wird filtriert und bei 100°C getrocknet. Zur Stabilisierung wird der getrocknete Niederschlag 2 h in einer $0.87 \text{ M } H_3PO_4$ -Lösung gerührt, danach filtriert und bei 100°C getrocknet. Das farblose Produkt wird bei 500°C 5 h calciniert. S-Gehalt nach Calciniierung 1–2 Gew.-%, P-Gehalt nach H_3PO_4 -Behandlung und Calciniierung um 10 Gew.-%.

Synthese mit $Zr(OC_3H_7)_4$: 2.5 g (6.87×10^{-3} mol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid werden in einer Lösung aus 115 g Wasser und 24.4 g HCl (37 Gew.-%) gelöst. 6.0 g (0.0128 mol) $Zr(OC_3H_7)_4$ (70 Gew.-%) in Propanol) werden hinzugefügt. Es wird so lange gerührt, bis das Hydrolyseprodukt vollständig gelöst ist. Dann werden 2.04 g (0.0155 mol) $(NH_4)_2SO_4$ gelöst in 23 g Wasser, zugegeben, und es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst klare Lösung wird in verschlossenen Polypropylenbechern zwei Tage bei 100°C gehalten. Der farblose Niederschlag wird filtriert und bei 100°C getrocknet. Die Calciniierung erfolgt 5 h bei 500°C . S-Gehalt nach Calciniierung 1–2 Gew.-%.

Die Produkte beider Syntheseverfahren zeigen bei der Thermoanalyse Gewichtsverluste zwischen 40 und 50% zwischen 200 und 600°C , die auf die Zersetzung des Tensids zurückzuführen sind.

Röntgenpulverdiffraktometrie: Scintag-PADX-Diffraktometer mit stickstoffgekühltem Germaniumdetektor. $Cu_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ nm}$), Schrittweite 0.02° , Meßzeit 2.4 s.

Stickstoffadsorption: Micromeritics ASAP 2000, 77.4 K , Gleichgewichtseinstellung 60 s.

Eingegangen am 6. September 1995 [Z 8370]

Stichworte: Mesoporöse Materialien · Tenside · Zeolithe · Zirkoniumverbindungen

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710; J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [2] a) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299; b) Q. Huo, D. L. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176; c) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680; d) C. Y. Cheng, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1993**, 2, 27.
- [3] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387.
- [4] Q. Huo, D. L. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [5] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014.

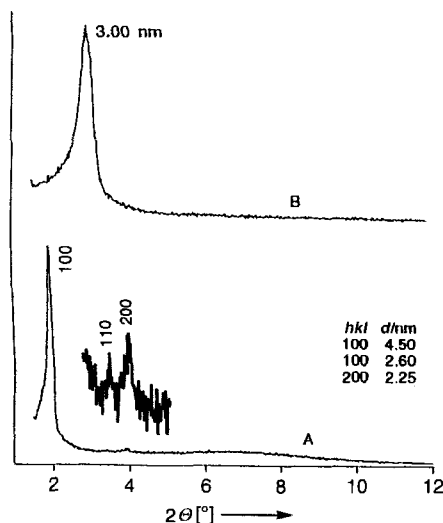


Abb. 3. Pulverdiffraktogramm der Zirkoniumoxide, die aus HCl-saurer Lösung mit Zirkoniumpropoxid als Ausgangsverbindung hergestellt wurden. Syntheseform, die noch das Tensid enthält (A) und Probe nach der Calciniierung bei 773 K.

- [6] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 304.
 [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, **1990**.
 [8] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
 [9] Auch die mesoporösen Aluminosilicate lassen sich im wesentlichen nur durch Röntgenpulverdiffraktometrie, chemische Analyse und Adsorptionsstudien analysieren; teils wird zur Unterstützung Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie hinzugezogen. Der Grund dafür liegt in der Natur der Materialien selbst. Die Wände sind ungeordnet und Beugungsmethoden geben deshalb, abgesehen von den Informationen über die Periodizität des Porensystems selbst, nur wenig Aufschluß. TEM-Analysen geben nur punktuelle Informationen über das analysierte Partikel, nicht aber einen repräsentativen Aufschluß über die gesamte Probe. Mittels TEM können wir hexagonale Strukturen in unseren Proben beobachten, zur Materialcharakterisierung erscheint uns allerdings das Röntgenbeugungsexperiment in Hinblick auf die Struktur und die Adsorption zur Analyse des Porensystems wichtiger.
 [10] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2083.
 [11] P. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert, K. K. Unger, *Micropor. Mater.* **1994**, *3*, 345.

Bis(lithiomethyl)sulfid, ein unerwartet stabiler 1,3-dilithiierter Synthesebaustein**

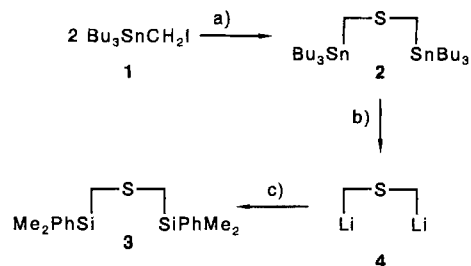
Carsten Strohmann*

Dilithioverbindungen lassen sich anhand des Abstandes der metallierten Kohlenstoffatome in 1,1-, 1,2-, 1,3- usw. Dilithioverbindungen einteilen^[1]. Betrachtet man die bisher beschriebenen Dilithioalkane, so fällt auf, daß besonders wenige 1,3-Dilithioverbindungen bekannt sind, obwohl gerade diese ein enormes Synthesepotential haben^[1]. Der Mangel rührt einerseits von der leichten Lithiumhydrid-Abspaltung (β -Eliminierung)^[2,3], andererseits vom Fehlen geeigneter Synthesemethoden her^[1,3]. Bei systematischen Untersuchungen zur Synthese 1,3-dimetallierter Verbindungen der Form $\text{M}-\text{CH}_2\text{E}-\text{CH}_2-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}$ etc.; $\text{E} = \text{Element der 14.-16. Gruppe}$, eventuell mit Substituenten) gelang uns die Darstellung von Bis(lithiomethyl)sulfid **4**. Diese 1,3-Dilithioverbindung kann als difunktioneller Synthesebaustein sowohl in der Anorganischen als auch der Organischen Chemie zur Darstellung von Verbindungen mit der Struktureinheit $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ genutzt werden.

Zur Darstellung lithiumorganischer Verbindungen der Form $\text{R}_n\text{E}-\text{CH}_2-\text{Li}$ ($\text{E} = \text{Element der 14.-16. Gruppe}$) werden hauptsächlich folgende Strategien angewandt: 1. Wasserstoff-Lithium-Austausch, 2. Halogen-Lithium-Austausch, 3. Metall-Lithium-Austausch (jeweils mit Lithium-Basen oder Lithium-Metall)^[1]. Überträgt man diese Strategien auf die Synthese von Dilithioverbindungen der Form $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{E}-\text{CH}_2-\text{Li}$, so zeigt sich, daß die direkte Metallierung (1. Strategie) für präparative Zwecke meist zu langsam, z.B. bei $\text{RP}(\text{CH}_3)_2$ ^[4], oder gar nicht, z.B. bei $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ^[5], erfolgt. Der Halogen-Lithium-Austausch führt für 1,3-Dihalogenverbindungen in der Regel zur intramolekularen Lithiumhalogenid-Abspaltung nach Monometallierung^[6]. Der doppelte Metall-Lithium-Austausch erschien deshalb am geeignetsten, da diese Reaktion auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell und meist quantitativ erfolgt^[1,7]. In der Literatur ist ein Hinweis über die Darstellung von

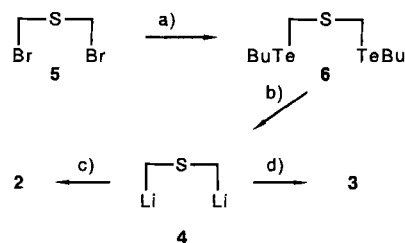
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Li})_2$ durch einen doppelten Zinn-Lithium-Austausch an $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{SnBu}_3)_2$ zu finden^[8]. Für das homologe System $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{SnPh}_3)_2$ wurde berichtet, daß nur eine zinnorganische Gruppe ausgetauscht wird, da sich ein stabiler cyclischer „Stannatkomplex“ bildet^[1b]. Durch Quecksilber-Lithium-Austausch konnte $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Li})_2$ synthetisiert werden^[2]. Der in neuerer Zeit angewandte Tellur-Lithium-Austausch^[7,9] wurde bisher noch nicht für die Darstellung von 1,3-Dilithioverbindungen genutzt. Es sollte daher versucht werden, **4** durch doppelten Tellur-Lithium- oder Zinn-Lithium-Austausch darzustellen und für präparative Zwecke zu erschließen.

Aus $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ ^[10] wurde durch Umsetzung mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in THF das Bis(tributylstannylmethyl)sulfid **2** in 92 % Ausbeute nach Reinigung durch Kugelrohrdestillation erhalten (Schema 1). Das analoge Bis(butyltelluromethyl)sulfid **6**



Schema 1. Synthese von Bis(lithiomethyl)sulfid **4** durch Zinn-Lithium-Austausch: a) $+\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/-2\text{NaI}$; b) $+2n\text{BuLi}/-2\text{SnBu}_4$; c) $+2\text{Me}_2\text{PhSiCl}/-2\text{LiCl}$.

konnte aus $\text{S}(\text{CH}_2\text{Br})_2$ **5**^[11] durch Umsetzung mit BuTeLi und Reinigung durch Kugelrohrdestillation in 83 % Ausbeute analytisch rein dargestellt werden (Schema 2).



Schema 2. Synthese von Bis(lithiomethyl)sulfid **4** durch Tellur-Lithium-Austausch: a) $+2\text{BuTeLi}/-2\text{LiBr}$; b) $+2n\text{BuLi}/-2\text{TeBu}_2$; c) $+2\text{Bu}_3\text{SnCl}/-2\text{LiCl}$; d) $+2\text{Me}_2\text{PhSiCl}/-2\text{LiCl}$.

Umsetzung der Tellurverbindung **6** mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Diethylether bei -30°C führte zur Bildung eines farblosen Feststoffes, der aufgrund seines Reaktionsverhaltens als **4** identifiziert wurde^[12]. **4** läßt sich nach Abtrennen des Nebenproduktes Di-*n*-butyltellurid durch Filtration, Waschen mit Diethylether und Entfernen von Lösungsmittelsuren im Vakuum als farbloses, sich bei Kontakt mit Spuren von Luft explosionsartig entzündendes Pulver erhalten. In fester Form isoliertes **4** zersetzte sich unter Argon ab ca. 60°C oder unter mechanischem Druck explosionsartig, ließ sich jedoch bei -20°C sechs Monate ohne Zersetzung aufbewahren. Für präparative Zwecke wurde **4** als Suspension in Diethylether verwendet, nachdem das Di-*n*-butyltellurid nach Zentrifugieren mit dem Überstand abgetrennt werden konnte. Eine analoge Umsetzung kann in Hexan als Lösungsmittel durchgeführt werden. Interessanterweise wird **4** als farbloser Feststoff auch durch doppelten Zinn-Lithium-Austausch mit $n\text{BuLi}$ aus **2** in THF gebildet. Es wurde

[*] Dr. C. Strohmann
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Im Stadtwald 6, D-66041 Saarbrücken
 Telefax: Int. + 681/302-3995

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. M. Veith wird für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.