

MnAPO-44 und ZnAPO-44 (in der Syntheseform) sind faktisch mit dem Spektrum von protoniertem Cyclohexylamin identisch, nur daß die drei Hauptbanden geringfügig ($2-8\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Anders als bei den MeAPO-34/Morpholin-Systemen treten bei den MeAPO-44/Cyclohexylamin-Systemen keine zusätzlichen Banden auf. Dies weist auf weniger starke Wechselwirkungen zwischen Templat und Gerüst hin, was vielleicht daran liegt, daß Cyclohexylamin kein Sauerstoffatom enthält, das sich an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligen könnte.

In Abbildung 2 sind die niederfrequenten Bereiche der FT-Raman-Spektren von Morpholin in den MeAPO-34-Strukturen gezeigt. In konventionellen IR-Spektren wird dieser Bereich von

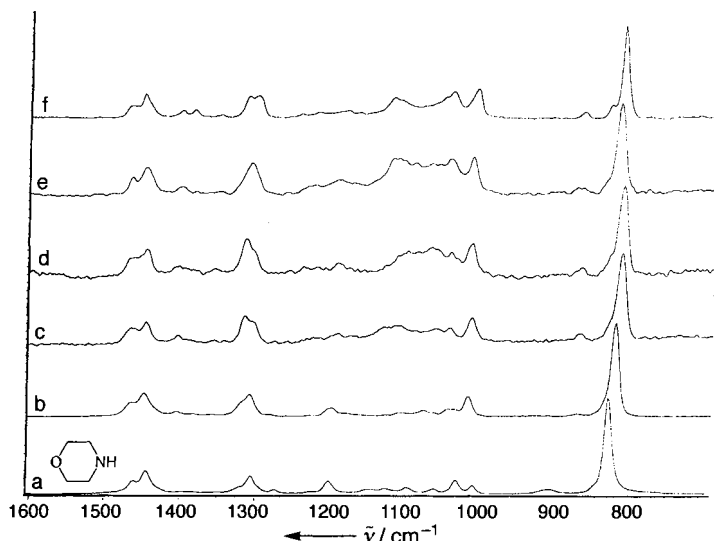


Abb. 2. FT-Raman-Spektren im Bereich $600-1600\text{ cm}^{-1}$ von a) Morpholin, b) protoniertem Morpholin sowie c)–f) Morpholin in SAPO-34, MgAPO-34, MnAPO-34 bzw. ZnAPO-34.

den Streckschwingungsbanden der Tetraederbausteine des Gerüsts dominiert, so daß kaum Informationen über das Templat erhalten werden können. Im Gegensatz dazu enthalten die FT-Raman-Spektren hauptsächlich Banden des Templats. Bei reinem Morpholin erkennt man in diesem Bereich Grundschwingungen wie die CH_2 -Scherschwingung (1460 und 1444 cm^{-1}), -Kippschwingung (1305 cm^{-1}) und -Torsionschwingung (1202 cm^{-1}), asymmetrische CH_2 -Deformationsschwingungen sowie die symmetrische CNC-Streckschwingung (910 cm^{-1}) und eine Ringatmungsschwingung (834 cm^{-1}) (Abb. 2.a).^[12] Nach der Protonierung sind die meisten CH_2 -Banden ca. 4 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben, und die neue Bande der symmetrischen CN^+C -Schwingung befindet sich bei 876 cm^{-1} , während die Ringatmungsschwingung bei niedrigerer Frequenz erscheint (825 cm^{-1}) (Abb. 2b). Die Spektren von eingelagertem Morpholin (Abb. 2c–f) unterscheiden sich nur wenig von dem des protonierten Morpholins. Es treten kleine Änderungen bei den Frequenzen und relativen Intensitäten auf sowie einige zusätzliche Banden, die auf Wechselwirkungen zwischen Templat und Gerüst hinweisen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man mit FT-Raman-Spektroskopie Schwingungsspektren von in Molekularsieben befindlichen Templaten erhalten kann, die kaum von Schwingungsbanden des Gerüsts überlagert sind. Die Schwingungsfrequenzen sind etwas höher als die des freien Templats, was wahrscheinlich daran liegt, daß der Raum um das Templat beschränkt ist. Bei Morpholin in MeAPO-34-Strukturen sind

einige Banden signifikant aufgespalten, was auf starke Templat-Gerüst-Wechselwirkungen und mögliche Änderungen der Konformation des organischen Moleküls hindeutet. Auch wenn aus den Raman-Spektren keine präzisen Informationen über die Art der Templat-Gerüst-Wechselwirkungen erhalten werden konnten, belegen die Spektren doch zumindest eindeutig Unterschiede zwischen den untersuchten Proben. Das unerwartete Verhalten der MeAPO-34/Morpholin-Systeme ist ein interessantes Phänomen, das mit anderen Techniken näher untersucht werden sollte.

Eingegangen am 25. Oktober 1996,
ergänzte Fassung am 2. Januar 1997 [Z9690]

Stichworte: Aluminiumphosphat · Molekularsiebe · Raman-Spektroskopie · Templatsynthesen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Szołtak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [2] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1351.
- [3] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson in *Innovation in Zeolite Materials Science (Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37), S. 13.
- [4] a) D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, D. J. Willock, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, 382, 604; b) D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11194; c) T. V. Harris, S. I. Zones in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 (Stud. Surf. Sci. Catal. B* **1994**, 84), S. 29.
- [5] J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6516.
- [6] D. B. Chase, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7485.
- [7] a) M. W. Anderson, B. Sulikowski, P. J. Barrie, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2730; b) T. Inui, H. Matsuda, H. Okaniwa, A. Miyamoto, *Appl. Catal.* **1990**, 58, 155.
- [8] a) S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, D. K. Chakrabarty, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4878; b) S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, A. M. Prakash, C. S. Harendranath, D. K. Chakrabarty, *ibid.* **1995**, 99, 6937; c) S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, A. M. Prakash, D. K. Chakrabarty, *ibid.* **1996**, 100, 3665; d) S. Ashtekar, A. M. Prakash, D. K. Chakrabarty, S. V. V. Chilukuri, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 2481.
- [9] D. Vedral, O. H. Ellestad, B. Klæboe, *Spectrochimica Acta A* **1976**, 32, 877.
- [10] F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 641.
- [11] E. E. Ernstbrunner, J. Hudec, *J. Mol. Struct.* **1973**, 17, 249.
- [12] F. R. Dollish, E. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, Chichester, 1974.
- [13] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Handbook of Infra-red and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.

Berichtigung

In der Zuschrift „Isolierung einer nicht-ikosaedrischen Zwischenstufe der Isomerisierung eines ikosaedrischen Metallacarborans“ von S. Dunn, G. M. Rosair, R. L. Thomas, A. S. Weller und A. J. Welch (*Angew. Chem.* **1997**, 109, 617–619) wurden unter *Experimentelles* für die Verbindung $\text{BTMA}^+ 1^-$ falsche $^{11}\text{B}\{-^{1}\text{M}\}$ -NMR-Daten angegeben. Die richtigen Angaben lauten: $^{11}\text{B}\{-^{1}\text{M}\}$ -NMR (128.4 MHz , CD_3CN): $\delta = -0.9$ (1B), -4.7 (2B), -8.1 (1B), -9.8 (2B), -10.9 (2B), -16.5 (1B).