

Schema 2. Beweis des Vorhandenseins von **6b** bei der Synthese von **3b**.

lag mit $\delta = -16.6$ im erwarteten Bereich, und das IR-Spektrum enthielt eine Absorptionsbande bei 2172 cm^{-1} , ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein einer P–C≡C-Gruppe. 24 h Thermolyse von **6b** bei 80°C in Benzol lieferte **3b**.

Demnach scheint der erste Schritt der Reaktion zwischen **1b** (oder **10**) und **2** die Insertion einer der Alkynylgruppen von **2** in die Zr–C-Bindung von **1b** zu sein, wobei das 2-(Alkynyl)-phosphanylzirconainden **6b** entsteht. Ein derartiges Intermediat kann auch nachgewiesen werden, wenn **2** bei 80°C nur 4 h mit **1a** umgesetzt wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs weist ein Hauptsignal bei $\delta = -25.5$ auf, das mit der Struktur von **6a** in Einklang ist. Ferner sind schwächere Signale bei $\delta = 59.9$ (**3a**) und -38.9 (**2**) vorhanden.

Derzeit untersuchen wir den Mechanismus der Bildung von **3a** und **3b** und gehen der Frage nach, ob mit dieser Methode der Synthese von Dihydrophosphaten weitere mono-, di- und tricyclische Systeme zugänglich sind.

Experimentelles

3a: Eine Lösung aus $[\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2]$ (1.195 g, 3.184 mmol) und **2** (0.923 g, 3.184 mmol) in Toluol (35 mL) wurde 24 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der Feststoff mit Pentan gewaschen und aus einer Toluol/Pentan-Mischung umkristallisiert, wobei **3a** in Form orangefarbener Kristalle erhalten wurde (1.210 g, 2.058 mmol, 65%).

3b: Eine Lösung aus $[(t\text{BuCp})_2\text{ZrPh}_2]$ (0.241 g, 0.494 mmol) und **2** (0.143 g, 0.494 mmol) in Toluol (10 mL) wurde 20 h auf 90°C erhitzt; anschließend wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit Pentan gewaschen, und man erhielt **3b** als orangefarbenes Pulver (0.301 g, 0.430 mmol, 87%).

4: HCl-gesättigtes Toluol (20 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **3a** (0.826 g, 1.431 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben. Nach 90 min Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, das resultierende braune Öl mit Pentan (20 mL) extrahiert und die Lösung filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Pentan/Ether, 99/1) gereinigt und ergab **4** als gelbes Öl (0.247 g, 0.693 mmol, 47%).

5: In 10 mL Toluol gelöstes PhSbCl_2 (0.303 g, 1.112 mmol) wurde tropfenweise zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von **3a** (0.660 g, 1.112 mmol) in 15 mL Toluol gegeben. Man ließ die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 12 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Pentan) und lieferte **5** als gelbes Pulver (0.175 g, 0.309 mmol, 28%).

Eingegangen am 18. November 1996 [Z 9791]

Stichworte: Antimon · Arine · Phosphor · Sandwichkomplexe · Zirkonium

- [1] a) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 797; b) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *Science* **1993**, *261*, 1696; c) B. Gautheron, R. Broussier, P. Meunier, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester **1994**, S. 4488.
- [2] a) E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, *1*, 1; b) E. Negishi, *Chem. Scr.* **1989**, *29*, 457.
- [3] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605.
- [4] D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10394.
- [5] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3a**: $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{PZr} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$, Kristalle aus Toluol/Pentan. $M_w = 681$, triklin, $P1$, $a = 9.156(3)$, $b = 12.129(3)$, $c = 15.683(2)$ Å, $\alpha = 107.34(1)^\circ$, $\beta = 95.53(2)^\circ$, $\gamma = 97.85(1)^\circ$, $V = 1764$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.28\text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 293\text{ K}$, $\mu = 3.77\text{ cm}^{-1}$; zur Datensammlung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.37 \times 0.50 \times 0.12\text{ mm}^3$ auf einem IPDS-STOE-Diffraktometer vermessen. 13975 Reflexe wurden aufgenommen, davon waren 5230 unabhängig ($R_w = 0.04$). Es wurden Korrekturen für Lorentz- und Polarisierungseffekte verwendet. Die Struktur wurde unter Verwendung des Programms SIR92 mit Direkten Methoden gelöst und mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F verfeinert (Programmpaket CRYSTALS). Es war ein Wichtungsschema der Form $W = [\text{Gewicht}] [1 - (\Delta F/6\sigma(F))^2]^2$ notwendig. Den Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert, aber in das Strukturmodell mit festgesetzten Parametern eingeführt ($\text{C-H} = 0.96$ Å) und der $U(\text{iso})$ -Wert 20% höher fixiert als der an diese Wasserstoffatome gebundenen C-Atome. Die R -Werte betrugen für 3172 beobachtete Reflexe ($I > 4\sigma(I)$) nach dem letzten Verfeinerungszyklus $R = 0.042$ und $R_w = 0.048$ [13]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-170-100044“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] a) C. E. Holloway, I. M. Walker, M. McInik, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 141; b) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [8] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5001.
- [9] N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 1791.
- [10] H. Jun, R. J. Angelici, *Organometallics* **1993**, *12*, 4265.
- [11] Ein anderes Posphat mit einer exocyclischen C–C-Doppelbindung und einer an Phosphor gebundenen $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppe ist bereits beschrieben worden: L. Weber, O. Kaminski, H. G. Stämmler, B. Neumann, H. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1693; L. Weber, O. Kaminski, H. G. Stämmler, B. Neumann, *Organometallics* **1995**, *14*, 581.
- [12] a) G. Erker, T. Mühlenbernd, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 201; b) C. Legrand, P. Meunier, J. L. Petersen, P. Tavares, J. Bodiguel, B. Gautheron, G. Dousse, *Organometallics* **1995**, *14*, 162.
- [13] D. J. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, CAMERON, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, **1996**.
- [14] Cp1 und Cp2 sind die Massenschwerpunkte der Cyclopentadienylringe.

IR-spektroskopischer Nachweis für das Fehlen von zur Struktur gehörenden Hydroxygruppen in Cloverit**

Frédéric Thibault-Starzyk, André Janin und Jean-Claude Lavalley*

Cloverit ist ein ungewöhnlich großporiges Molekularsieb mit Superkägigen von 29 Å Durchmesser.^[1] Die potentiell einzigartige katalytische Aktivität dieses Gallophosphats steht in Verbindung mit dessen möglicher Acidität, die weiterhin umstritten ist. Die Röntgenstrukturanalyse von Cloverit legt das Vorhandensein einer großen Zahl von GaOH- und POH-Gruppen (192

* Dr. J.-C. Lavalley, Dr. F. Thibault-Starzyk, A. Janin
Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie
CNRS-IMSRA
6 Boulevard Maréchal Juin, F-14050 Caen cedex (Frankreich)
Telefax: Int. +/231452822
E-mail: Lavalley@ismra.unicaen.fr

** Wir danken Dr. H. Kessler für Cloverit-Proben.

pro Elementarzelle) nahe. Über das Vorhandensein und die Acidität dieser Gruppen wurden jedoch in letzter Zeit widersprüchliche Befunde veröffentlicht.^[2–5] Wir berichten im folgenden über die Analyse der IR-Spektren von Cloverit. Diese Methode eignet sich am besten zur genauen Beschreibung saurer Hydroxygruppen. Das IR-Spektrum von frisch hergestelltem, nicht weiter behandeltem Cloverit zeigt intensive Absorptionsbanden, die dem Chinuclidin-Templat zuzuordnen sind, da ihre Intensität bei fortschreitender Aktivierung des Feststoffs abnimmt. Bei Aktivierung treten fast keine neuen Banden für Hydroxygruppen auf, und die Menge der detektierten Hydroxygruppen kann anhand der Adsorption von Pyridin und Kohlenmonoxid auf nur 3–4% der erwarteten Menge geschätzt werden. Die letztgenannten Befunde weisen auf eine mittlere bis geringe Acidität dieser Hydroxygruppen hin. Wir schlagen daher vor, daß die wenigen an der aktivierten Probe detektierten Hydroxygruppen auf Fehlstellen im Festkörper zurückzuführen sind.

Eine sehr starke und breite Bande bei 3160 cm^{-1} im IR-Spektrum von unbehandeltem Cloverit konnte Hydroxygruppen zugeordnet werden (Abb. 1).^[3] Die Intensität dieser Bande nimmt

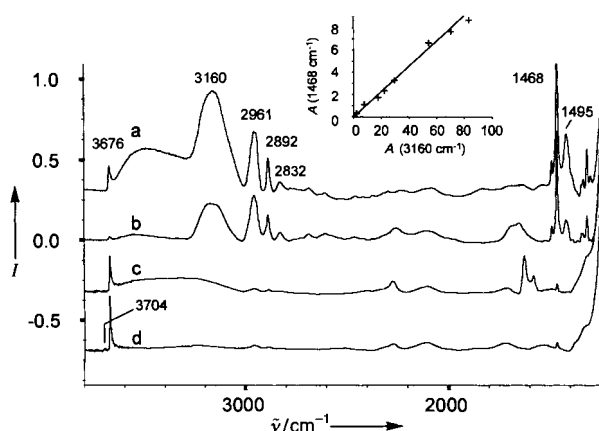


Abb. 1 Aktivierung von Cloverit. Cloverit wurde nach bekanntem Verfahren [1] hergestellt. Die IR-Spektren wurden auf einem Nicolet Magna 750 mit einer optischen Auflösung von 4 cm^{-1} und einer graphischen Auflösung von 2 cm^{-1} (eine Stufe des Zerofillings für die Fourier-Transform-Berechnung) aufgezeichnet. Der Feststoff wurde zu einem selbsttragenden Wafer (23 mg , 2 cm^2) gepreßt. Aufheizgeschwindigkeit 1 K min^{-1} . Spektren nach a) 1 h Evakuieren, 10^{-5} Torr, 373 K , b) 3 h Evakuieren, 10^{-5} Torr, 473 K , c) mehreren aufeinanderfolgenden Cyclen aus Zugabe von Ozon (1 Torr) und Evakuieren bei 473 K , d) 1 h Evakuieren, 10^{-5} Torr, 573 K . Einschub: Fläche der Bande bei 1468 cm^{-1} gegen Fläche der Bande bei 3160 cm^{-1} bei verschiedenen während des Calcinierens aufgenommenen Spektren.

beim Erwärmen unter Ozon ab und verschwindet nach 2 h bei 573 K vollständig. Eine Aktivierung ist auch in Sauerstoff möglich; jedoch ist Ozon bei einer um 100 K tieferen Temperatur wirksam, was das Risiko einer Schädigung der temperaturempfindlichen Struktur verringern kann. Es besteht eine deutliche Beziehung zwischen der Intensität der Bande bei 3160 cm^{-1} und der Intensität der scharfen Bande bei 1468 cm^{-1} : Sie nehmen in gleichem Maße ab (Abb. 1). Die scharfe Bande bei 1468 cm^{-1} ist für Chinuclidiniumionen charakteristisch,^[6] und wir schlagen vor, die starke Bande bei 3160 cm^{-1} nicht Hydroxygruppen, sondern dem Templat, das ebenfalls in großen Mengen ($192\text{ Moleküle pro Elementarzelle}$) erwartet wird, zuzuordnen. Dieselbe starke Bande im Bereich $3000\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ tritt im IR-Spektrum von Chinuclidiniumfluorid auf (Abb. 2). Ein Austausch mit D_2O verschiebt die Bande in die Nähe von 2400 cm^{-1} und zeigt somit ein austauschbares Proton an. Wir

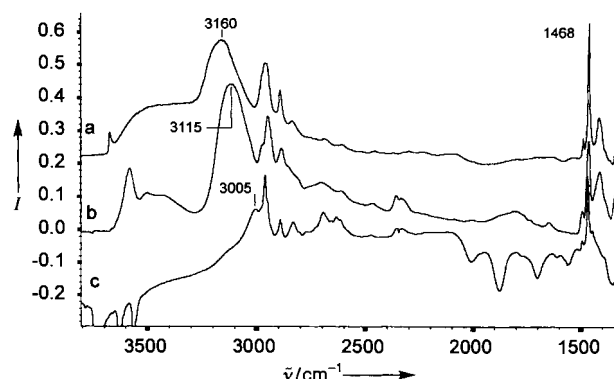


Abb. 2 Vergleich der Spektren von a) bei 373 K evakuiertem Cloverit, b) Chinuclidiniumfluorid, das durch Reaktion von Chinuclidin mit HF erhalten wurde, auf einer Siliciumscheibe, und c) Chinuclidiniumfluorid adsorbiert auf H-Y ($\text{Si:Al} = 40$) (das Spektrum von aktiviertem Y-Zeolith wurde subtrahiert).

ordnen diese Bande der $\nu(\text{NH})$ -Schwingung des Chinuclidiniumions mit Fluorid als Gegenion zu.

Die Calcinierung unter Ozon oder Sauerstoff läßt die Cloveritstruktur intakt: Die charakteristischen Gerüstschwingungsbanden von Cloverit auf einer Siliciumscheibe als Träger, die bei etwa 1100 , 650 und 490 cm^{-1} liegen, bleiben unverändert. Dies zeigt, daß die Cloveritstruktur bei Ausschluß von Wasser^[7] unter den in der IR-Meßzelle verwendeten Bedingungen erhalten bleibt. Bei Aktivierung mit Ozon oder Sauerstoff erscheinen in der OH-Region zwei schwache Banden (Abb. 1). Sie waren bei den Spektren von einigen der nicht weiter behandelten Cloveritproben bereits vorhanden. Die Zuordnung der Bande bei 3704 cm^{-1} ist noch nicht eindeutig geklärt, möglicherweise stammt sie von GaOH-Gruppen.^[5] Wir fanden,^[6] daß die zweite Bande bei 3676 cm^{-1} von freien POH-Gruppen herrührt, wie die klare Beziehung zwischen der Intensität dieser Bande und der Intensität einer Bande bei 944 cm^{-1} zeigt. Während der Entfernung des Templats wurde kein Anzeichen für irgendeine andere Hydroxygruppe registriert. Nach der vollständigen Entfernung des Chinuclidiniumtemplats kann die Acidität der freien OH-Gruppen durch Adsorption basischer Probesubstanzen wie Kohlenmonoxid abgeschätzt werden. Unter einem CO-Druck von 500 Pa und bei niedriger Temperatur (Abb. 3) verschwindet nur die Bande bei 3676 cm^{-1} , während die Bande bei 3704 cm^{-1} nahezu unverändert bleibt. Bei 3495 cm^{-1} tritt eine gestörte $\nu(\text{OH})$ -Bande zusammen mit einer $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2169 cm^{-1} auf. Letztere wird immer von einer zweiten Bande bei 2142 cm^{-1} begleitet, die von einer physisorbierten CO-halti-

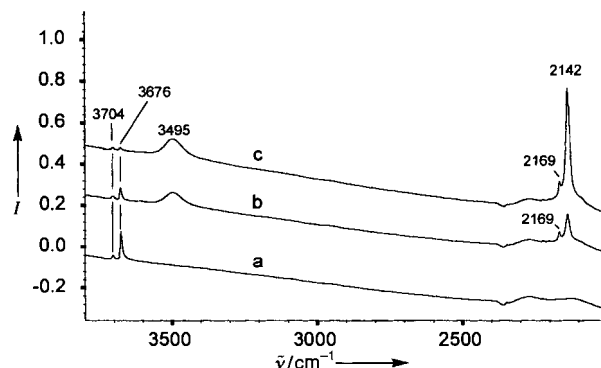


Abb. 3 Adsorption von Kohlenmonoxid auf Cloverit. Spektren von a) bei 673 K unter O_2 (100 Torr) aktiviertem Cloverit, b) nach Zugabe von CO (0.05 Torr) beim Gleichgewicht bei 100 K , c) nach Zugabe von CO (0.25 Torr) beim Gleichgewicht bei 100 K .

gen Spezies herrührt. Dies macht deutlich, daß die Brönsted-Acidität des aktivierten Feststoffs nur mit den durch die Bande bei 3676 cm^{-1} charakterisierten Hydroxygruppen, d. h. den POH-Gruppen, zusammenhängt. Im Vergleich zu der bei der Adsorption von CO an Siliciumoxid^[8] und Zeolithen^[9] erhaltenen Verschiebung $\Delta\nu(\text{OH})$ haben die Brönsted-aciden Zentren von Cloverit eine mittlere Säurestärke.

Die Zahl der gestörten CO-Moleküle (d. h. die Zahl der POH-Gruppen) kann nach Dekonvolution der $\nu(\text{CO})$ -Banden unter Verwendung eines molaren Extinktionskoeffizienten von $2.7\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$, der für diese Bandenart in diesem Frequenzbereich bei Metalloxiden akzeptiert ist^[10] und im Fall von OH-Gruppen in Alumosilicaten auch gemessen wurde,^[11] abgeschätzt werden. Diese Zahl ist sehr klein: $24.7\text{ }\mu\text{mol}$ pro Gramm der Ausgangsmenge an Cloverit. Dies bedeutet, daß die Zahl der entsprechenden POH-Gruppen nicht mehr als 3.5% der nach der Struktur erwarteten Menge beträgt.

Unter der Annahme^[12] $\epsilon_{\text{pyH}^+} = 1.8\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ beträgt die Zahl der bei der Adsorption von Pyridin auf bei 725 K aktiviertem Cloverit bei Raumtemperatur erhaltenen Pyridiniumionen $26.7\text{ }\mu\text{mol}$ pro Gramm, d. h. 3.5 Pyridiniumionen pro Elementarzelle (Abb. 4). Dieser Wert entspricht dem bei der Adsorption von CO erhaltenen.

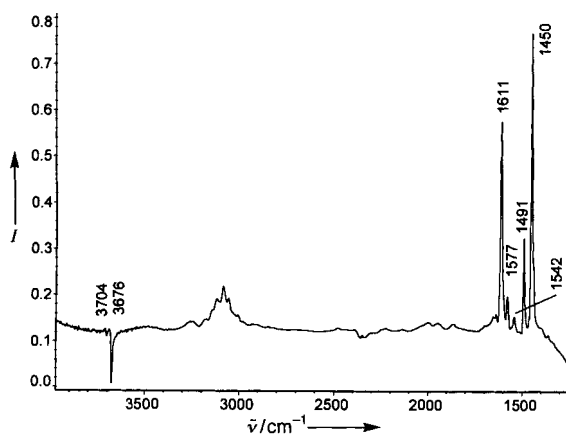


Abb. 4 Differenzspektrum nach Adsorption von Pyridin (1 Torr) und Evakuieren (10^{-4} Torr, 300 K) auf aktiviertem Cloverit. Die Bande bei 1542 cm^{-1} wird zur quantitativen Messung der Brönsted-sauren-Hydroxygruppen verwendet, und die Bande bei 1611 cm^{-1} gibt die Lewis-aciden Zentren an.

Abbildung 5 zeigt die OH-Region der IR-Spektren einer gleichen Masse von Cloverit und Y-Zeolith im Vergleich. Selbst wenn das Lambert-Beer-Gesetz im Hinblick auf Adsorbate an Feststoffen kritisch betrachtet werden muß, ist die Stärke der OH-Banden in den beiden Feststoffen ohne jegliche basische Probesubstanzen nicht von der gleichen Größenordnung. Dies zeigt den drastischen Unterschied zwischen erwarteten und beobachteten Hydroxygruppen von Cloverit.

Auch eine große Zahl von Lewis-aciden Zentren wurde bei der Adsorption von Pyridin registriert. Derartige Zentren traten bei unbehandelten Proben nicht auf.

Folglich schafft diese Untersuchung Klarheit darüber, daß die postulierten terminalen OH-Gruppen im Gerüst von Cloverit durch IR-Spektroskopie nicht nachweisbar sind. Vor oder nach der Aktivierung von Cloverit bei 573 K unter Ozon treten freie OH-Gruppen auf, die insbesondere POH-Gruppen zuzuordnen sind und die bei 3676 cm^{-1} absorbieren. Ihre Zahl steigt bei Aktivierung, bleibt jedoch sehr gering – etwa 3.5% der erwarteten Zahl – woraus sich ergibt, daß sie Fehlstellen entspre-

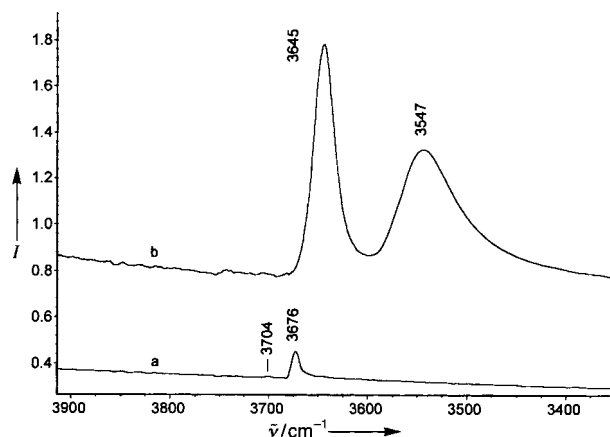


Abb. 5. Vergleich der Spektren von aktiviertem Cloverit (a) und Y-Zeolith (b, Linde LZY62, Si/Al = 2.4) in der OH-Region. Die Spektren sind auf 10 mg Feststoff genormt. Das Verhältnis zwischen der Fläche von OH-Banden in Cloverit und Y-Zeolith sollte nach der Struktur der Festkörper mindestens etwa 1:3 betragen, der beobachtete Wert ist jedoch nur 1:40.

chen. Diese Untersuchung stellt die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zwar nicht in Frage, hinterläßt jedoch starke Zweifel, ob die terminalen Sauerstoffatome in der Struktur wirklich zu Hydroxygruppen gehören.

Eingegangen am 31. Oktober,
veränderte Fassung am 30. Dezember 1996 [Z 9711]

Stichworte: Acidität · Cloverit · IR-Spektroskopie · Molekularsiebe

- [1] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, 352, 320–323.
- [2] T. L. Barr, J. Klinowski, H. He, K. Alberti, G. Müller, J. A. Lercher, *Nature* **1993**, 365, 429–431.
- [3] R. L. Bedard, C. L. Bowes, N. Coombs, A. J. Holmes, T. Jiang, S. J. Kirkby, P. M. Macdonald, A. M. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, N. Plavac, R. A. Ramik, M. R. Steele, D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2300–2313.
- [4] B. Zibrowius, M. W. Anderson, W. Schmidt, F.-F. Schüth, A. Aliev, K. D. M. Harris, *Zeolites* **1993**, 13, 607–610.
- [5] G. Müller, G. Eder-Mirth, H. Kessler, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12327–12331.
- [6] A. Janin, J. C. Lavalley, E. Benazzi, C. Schott-Daries, H. Kessler, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 124–130.
- [7] W. Schmidt, F. Schüth, S. Kallus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105 A, 771–778.
- [8] T. B. Beebe, P. Gelin, J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **1984**, 148, 526–550.
- [9] L. Kubelkova, S. Beran, J. Lercher, *Zeolites* **1989**, 9, 539–543.
- [10] C. Morterra, E. Garrone, V. Bolis, B. Fubini, *Spectrochim. Acta A* **1987**, 43, 1577–1581.
- [11] O. Cailron, *Thèse de Doctorat d'Université*, Caen, **1996**.
- [12] S. Khabtoui, T. Chevreau, J. C. Lavalley, *Microporous Mater.* **1994**, 3, 133–148.