

- Paquette), Wiley, Chichester, Großbritannien, 1995, S. 2167; K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5340–5345; A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, *Chimia* 1991, 45, 238–244; D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kuhnle, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 1788–1799.
- [8] D. Seebach, D. A. Plattner, A. K. Beck, Y. M. Yang, D. Hunziker, *Helv. Chim. Acta* 1992, 75, 2171–2209.
- [9] Übersicht: K. Mikami in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, Großbritannien, 1995, S. 407; C. A. Martin, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, 1988; J. T. Wang, X. Fan, X. Feng, Y. M. Qian, *Synthesis* 1989, 291–292; G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8467–8468; K. Mikami, S. Matsukawa, *Tetrahedron Asymm.* 1995, 6, 2571–2574; J. W. Faller, D. W. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1217–1218; S. Weigand, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1077–1084; M. Mori, H. Imma, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 6229–6232.
- [10] K. Mikami, S. Matsukawa, *Nature* 1997, 385, 613–615.
- [11] Siehe Lit. [10] sowie – über das ähnliche (*R*)-3,3',5,5'-Tetrachlor-4,4',6,6'-tetramethylbiphenol – bei E. J. Corey, M. A. Letavic, M. C. Noe, S. Sarshar, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7553–7556.
- [12] Übersichten über En-Reaktionen: K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1021–1050; B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 und Vol. 5B (Hrsg.: M. Trost, I. Fleming), Pergamon, London, 1991; H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 1969, 81, 597–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1969, 8, 556–577.
- [13] K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1940–1941; *ibid.* 1990, 112, 3949–3954.
- [14] M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985, S. 247; M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 113–126.

synthese verantwortlich sind. Bei Anwendung der Fluorid-Methode werden defektarme Zeolithstrukturen gebildet,^[5,6] allerdings ist eine strukturchemische Erklärung für dieses Phänomen bisher nicht bekannt. Werden die Kristalle in Gegenwart von OH⁻-Ionen hergestellt, dann enthalten siliciumreiche Zeolithe viele Defektstellen, in denen SiO^{...}–HOSi-Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden.^[6]

Seitdem die ersten Clathrasile und Zeolithe mit der Fluorid-Methode kristallisiert worden sind,^[7] wächst die Zahl der Strukturen, welche in Gegenwart von F⁻ (statt OH⁻) synthetisiert werden können, stetig an.^[8] Neben dem bereits erwähnten Fall des Nonasils^[3] wurde die Position des Fluorids nur noch im Clathrasil Octadecasil geklärt, wo F⁻ in Doppelvierring-Einheiten lokalisiert wurde.^[9] Im „High-silica“-Zeolith ZSM-5, welcher mit Tetrapropylammonium- und Fluorid-Ionen hergestellt wird (Bezeichnung: [TPA]-F-[Si-MFI]), wurde die Lokalisierung der F⁻-Ionen durch Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern^[10] und Zwillingskristallen untersucht.^[11] Bezuglich der Position der F⁻-Ionen kommen die beiden Studien jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei in keiner der beiden Arbeiten fünfach koordiniertes Silicium in Betracht gezogen wird. Die Fehlordnung der Tetrapropylammonium-Ionen, der Mangel an guten Einkristallen und, wie im folgenden noch gezeigt wird, eine Bewegung der F⁻-Ionen verursachen offensichtlich Schwierigkeiten bei der Anwendung von Beugungsmethoden. Wir zeigen hier mit ²⁹Si-„Magic-angle-spinning“(MAS)-NMR-Experimenten, daß fünfach koordiniertes Silicium in Form von SiO_{4/2}F⁻-Gruppen sowohl in [Cp₂Co]-F-[Si-NON] als auch in [TPA]-F-[Si-MFI] vorliegt. Die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um zwischen vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu unterscheiden.^[2]

Insbesondere ist die auf der heteronuclearen Dipolwechselwirkung basierende Kreuzpolarisationstechnik (CP) dazu geeignet, die räumliche Nachbarschaft von Kernspins nachzuweisen. Durch Polarisationstransfer von ¹⁹F in ²⁹Si(¹⁹F)-CPMAS-NMR-Experimenten können die ²⁹Si-NMR-Signale selektiv verstärkt werden, wenn sich die Siliciumzentren in der Nähe von Fluoratomen befinden. Die Siliciumzentren in SiO_{4/2}F⁻-Gruppen geben hierbei wegen des kleinen Si-F-Abstandes ein relativ starkes Signal.

Abbildung 1a zeigt das ²⁹Si-NMR-Spektrum von [Cp₂Co]-F-[Si-NON]. Im Bereich des vierfach koordinierten Siliciums sind die sich teilweise überlagernden Signale von zehn kristallographischen Siliciumpositionen^[3] zwischen δ = -104 und -116 zu erkennen. Besonders interessant ist ein schwaches, zusätzliches Signal bei δ = -145, welches wir dem fünfach koordinierten Silicium in der Struktur von [Cp₂Co]-F-[Si-NON] zuordnen. Eine ähnlich große chemische Verschiebung von δ = -150 für fünfach mit O koordiniertes Silicium wurde von Stebbins durch ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie an einem abgeschreckten Kaliumsilicatglas beobachtet.^[12] Abbildung 1b zeigt klar, daß die Linie bei δ = -145 im ²⁹Si(¹⁹F)-CPMAS-NMR-Spektrum dramatisch verstärkt wird, wodurch die Zuordnung zu den SiO_{4/2}F⁻Positionen bestätigt wird.

In Abbildung 2a ist das ²⁹Si(¹H)-CPMAS-NMR-Spektrum von [TPA]-F-[Si-MFI] bei 298 K gezeigt. Zwischen δ = -107 und -117 treten schmale Signale von kristallographisch unterscheidbaren SiO_{4/2}-Tetraedern auf. Durch Linienüberlagerung werden jedoch nicht alle erwarteten Signale aufgelöst. Eine deutlich breitere Linie ist bei δ ≈ -125 zu erkennen. Obwohl mehrere Arbeitsgruppen ähnliche ²⁹Si-

Fünfach koordiniertes Silicium in Zeolithen: Nachweis von SiO_{4/2}F⁻-Gruppen in Nonasil und ZSM-5 durch ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektro- skopie**

Hubert Koller,* Axel Wölker, Hellmut Eckert,
Christian Panz und Peter Behrens

Die primären Baueinheiten von Tektosilicaten sind eckenverknüpfte SiO_{4/2}-Tetraeder.^[1] Die Siliciumatome sind in anorganischen Silicaten typischerweise vierfach koordiniert, und es gibt nur wenige Strukturen mit anderen Koordinationszahlen. Sechsach koordiniertes Silicium wurde in einigen Mineralien und Siliciumphosphaten gefunden.^[2] Kürzlich berichteten van de Goor et al. anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse über fünfach koordiniertes Silicium (SiO_{4/2}F⁻-Gruppen) im Clathrasil Nonasil, wobei die Kristalle durch Hydrothermalsynthese aus einem Silicagel in Gegenwart von Cobaltocenium- und Fluorid-Ionen hergestellt worden waren.^[3] Diese Nonasil-Verbindung wird hier mit [Cp₂Co]-F-[Si-NON] bezeichnet.^[4]

Fluorid-Ionen können als Ersatz für OH⁻-Ionen in der Synthese von Zeolithen und Clathrasilen eingesetzt werden. F⁻ und OH⁻ werden als „Mineralisatoren“ bezeichnet, da sie für die Löslichkeit der Komponenten in der Hydrothermal-

[*] Dr. H. Koller, A. Wölker, Prof. H. Eckert
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Schloßplatz 4/7, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-29159
E-mail: hkoller@uni-muenster.de

C. Panz, Prof. P. Behrens
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KO 1817/1-1) gefördert.

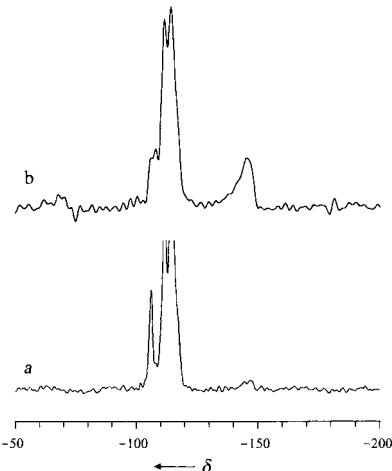


Abb. 1. Nonasil-Probe $[Cp_2Co]-F-[Si\text{-NON}]$: a) $^{29}Si\{^1H\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum mit 1H -Entkopplung, $B_0 = 7.05$ T, Kontaktzeit 10 ms; b) $^{29}Si\{^{19}F\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum ohne ^{19}F -Entkopplung, $B_0 = 4.7$ T, Kontaktzeit 5 ms.

NMR-Spektren von $[TPA]\text{-}F\text{-}[Si\text{-MFI}]$ erhalten konnten, wurde dieses breite Signal bei $\delta = -125$ bisher nicht kommentiert. Die Intensität dieses Signals ist im $^{29}Si\{^{19}F\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum deutlich verstärkt. Wir schließen deshalb daraus, daß dieses Signal von Siliciumpositionen herrühren muß, welche Fluor in nächster Nachbarschaft haben. Die chemische Verschiebung von $\delta = -125$ liegt zwischen dem erwarteten Wert für eine $SiO_{4/2}F^-$ -Position ($\delta \approx -145$) und dem Bereich für vierfach koordiniertes Silicium ($\delta = -107$ bis -117). Im folgenden wird gezeigt, daß die Linie bei $\delta = -125$ ein gemitteltes Signal aufgrund eines dynamischen Austausches zwischen vier- und fünffach koordiniertem Silicium ist.

$[TPA]\text{-}F\text{-}[Si\text{-MFI}]$ geht bei etwa 175 K eine Phasenumwandlung ein, bei der sich die Raumgruppensymmetrie ändert.^[13] In Abbildung 2b ist das $^{29}Si\{^1H\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von $[TPA]\text{-}F\text{-}[Si\text{-MFI}]$ unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur gezeigt. In diesem Spektrum tritt die breite Linie bei $\delta = -125$ nicht auf, stattdessen werden zwei scharfe Linien bei $\delta = -144.1$ und -147.0 für mindestens

zwei unterschiedliche $SiO_{4/2}F^-$ -Positionen gefunden. Die starke dipolare Wechselwirkung zwischen den ^{29}Si - und ^{19}F -Kernen, welche normalerweise zu breiteren Linien führen würde, wird bei der MAS-Technik durch Mittelung effektiv eliminiert, weshalb eine ^{19}F -Entkopplung zur Verschmälerung der Linien in Abbildung 2b nicht notwendig war. Bei Raumtemperatur tauscht das F^- -Ion zwischen verschiedenen $SiO_{4/2}^-$ -Tetraedern der MFI-Struktur aus, woraus das breite Signal bei $\delta = -125$ resultiert. Dieser Bewegungsvorgang ist bei 140 K eingefroren, was durch die scharfen Linien für die $SiO_{4/2}F^-$ -Positio-

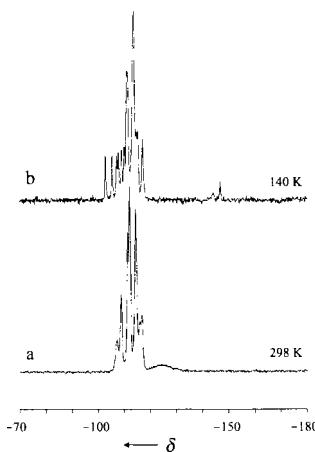


Abb. 2. $^{29}Si\{^1H\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum (mit 1H -Entkopplung) der ZSM-5-Probe $[TPA]\text{-}F\text{-}[Si\text{-MFI}]$, Kontaktzeit 10 ms, $B_0 = 7.05$ T: a) $T = 298$ K, $\delta = -107.4, -108.9, 111.6, -112.3, -114.5, -116.2, -116.8, -125.0$; b) $T = 140$ K, $\delta = -103.0, -105.5, -107.5, -108.1, -109.3, -110.3, -111.4, -113.7, -114.8, -115.4, -117.3, -144.1, -147.0$.

nen belegt wird. Diese Befunde zeigen klar, daß fünffach koordiniertes Silicium in $[TPA]\text{-}F\text{-}[Si\text{-MFI}]$ existiert, also im „High-silica“-ZSM-5, welcher mit Fluorid als Mineralisator hergestellt worden ist.

Werden die Kristalle des Zeoliths $[TPA]\text{-}F\text{-}[Si\text{-MFI}]$ calciniert, dann werden die Tetrapropylammonium- und die Fluorid-Ionen aus der Struktur entfernt, und es entsteht ein reines mikroporöses SiO_2 -Gerüst der ZSM-5-Struktur ohne fünffach koordiniertes Silicium. Dieser calcinierte Zeolith wurde bereits im Detail von anderen untersucht.^[2,14] Weitere Arbeiten sind in Vorbereitung, um den Einbau der F^- -Ionen detaillierter zu untersuchen, deren Bewegungsprozeß zu charakterisieren und die relevanten $^{19}F\text{-}^{29}Si$ -Abstände zu bestimmen.

Eingegangen am 10. Juli 1997 [Z 10668]

Stichwörter: Koordinationschemie • NMR-Spektroskopie • Silicium • Zeolithe

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates—Structure, Bonding, and Classification*, Springer, Berlin, 1985.
- [2] a) G. Engelhardt, H. Koller, *NMR Basic Principles and Progress* **1994**, 31, 1; b) G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, 1987.
- [3] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 311.
- [4] „NON“ ist der Code für diese Gerüststruktur, wie er durch die International Zeolite Association empfohlen wird: W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, New York, 1996.
- [5] J. M. Chéreau, L. Delmotte, J. L. Guth, M. Soulard, *Zeolites* **1989**, 9, 78.
- [6] H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12588.
- [7] a) E. M. Flanigen, R. L. Patton, US-A 4073865, 1978; b) J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chéreau, R. Wey, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 176.
- [8] a) J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Montreal, 1993, S. 215; b) M. A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2415; c) M. A. Cambor, A. Corma, L. A. Villaescusa, *Chem. Commun.* **1997**, 749; d) R. E. Morris, S. J. Weigel, N. J. Henson, L. M. Bull, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11849; e) J. E. Lewis, C. C. Freyhardt, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5039; f) A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garcés, M. M. Olken, *Nature* **1993**, 365, 239.
- [9] P. Caullet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345.
- [10] B. F. Mentzen, M. Sacerdot-Perronnet, J. L. Guth, H. Kessler, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **1991**, 313, 177.
- [11] G. D. Price, J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennet, R. L. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5971.
- [12] J. F. Stebbins, *Nature* **1991**, 351, 638.
- [13] J. M. Chéreau, L. Delmotte, T. Hasebe, N. B. Chanh, *Zeolites* **1991**, 11, 729.
- [14] C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Grondorf, G. T. Kokotailo, H. Gies, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1525.