

- 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. Fallor, 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'-teträmethylbiphenol – 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. 5 B (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.

Fünffach koordiniertes Silicium in Zeolithen: Nachweis von $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen in Nonasil und ZSM-5 durch ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie**

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

Die primären Baueinheiten von Tektosilicaten sind eckenverknüpfte $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder.^[1] Die Siliciumatome sind in anorganischen Silicaten typischerweise vierfach koordiniert, und es gibt nur wenige Strukturen mit anderen Koordinationszahlen. Sechsfach koordiniertes Silicium wurde in einigen Mineralien und Siliciumphosphaten gefunden.^[2] Kürzlich berichteten van de Goor et al. anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse über fünffach koordiniertes Silicium ($\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -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 $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$ 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-

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 $\text{SiO} \cdots \text{HOSi}$ -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: $[\text{TPA}]\text{-F}[\text{Si-MFI}]$), wurde die Lokalisierung der F^- -Ionen durch Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern^[10] und Zwillingskristallen untersucht.^[11] Bezüglich der Position der F^- -Ionen kommen die beiden Studien jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei in keiner der beiden Arbeiten fünffach 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 ^{29}Si -„Magic-angle-spinning“ (MAS)-NMR-Experimenten, daß fünffach koordiniertes Silicium in Form von $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Gruppen sowohl in $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$ als auch in $[\text{TPA}]\text{-F}[\text{Si-MFI}]$ vorliegt. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um zwischen vier-, fünf- und sechsfach koordiniertem Silicium anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu unterscheiden.^[12]

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

Abbildung 1a zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$. Im Bereich des vierfach koordinierten Siliciums sind die sich teilweise überlagernden Signale von zehn kristallographischen Siliciumpositionen^[3] zwischen $\delta = -104$ und -116 zu erkennen. Besonders interessant ist ein schwaches, zusätzliches Signal bei $\delta = -145$, welches wir dem fünffach koordinierten Silicium in der Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F}[\text{Si-NON}]$ zuordnen. Eine ähnlich große chemische Verschiebung von $\delta = -150$ für fünffach mit O koordiniertes Silicium wurde von Stebbins durch ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie an einem abgeschreckten Kaliumsilicat-glas beobachtet.^[12] Abbildung 1b zeigt klar, daß die Linie bei $\delta = -145$ im $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum dramatisch verstärkt wird, wodurch die Zuordnung zu den $\text{SiO}_{4/2}\text{F}^-$ -Positionen bestätigt wird.

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

[*] 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.

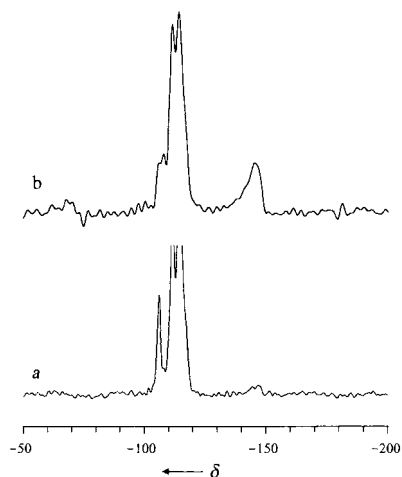


Abb. 1. Nonasil-Probe $[\text{Cp}_2\text{Co}]\text{-F-[Si-NON]}$: a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum mit ^1H -Entkopplung, $B_0 = 7.05\text{ T}$, Kontaktzeit 10 ms; b) $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum ohne ^{19}F -Entkopplung, $B_0 = 4.7\text{ T}$, Kontaktzeit 5 ms.

NMR-Spektren von $[\text{TPA}]\text{-F-[Si-MFI]}$ erhalten konnten, wurde dieses breite Signal bei $\delta = -125$ bisher nicht kommentiert. Die Intensität dieses Signals ist im $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ -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 $\text{SiO}_4/2\text{F}^-$ -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.

$[\text{TPA}]\text{-F-[Si-MFI]}$ geht bei etwa 175 K eine Phasenumwandlung ein, bei der sich die Raumgruppensymmetrie ändert.^[13] In Abbildung 2b ist das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von $[\text{TPA}]\text{-F-[Si-MFI]}$ 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 $\text{SiO}_4/2\text{F}^-$ -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 $\text{SiO}_4/2\text{F}^-$ -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 $\text{SiO}_4/2\text{F}^-$ -Positio-

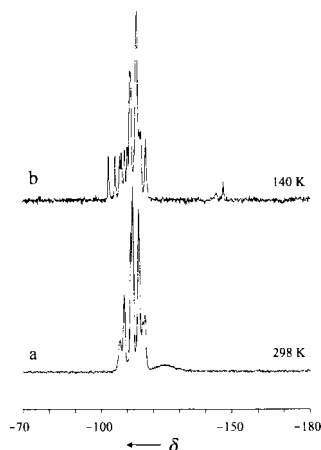


Abb. 2. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum (mit ^1H -Entkopplung) der ZSM-5-Probe $[\text{TPA}]\text{-F-[Si-MFI]}$, Kontaktzeit 10 ms, $B_0 = 7.05\text{ T}$: a) $T = 298\text{ K}$, $\delta = -107.4, -108.9, -111.6, -112.3, -114.5, -116.2, -116.8, -125.0$; b) $T = 140\text{ K}$, $\delta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

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

Werden die Kristalle des Zeoliths $[\text{TPA}]\text{-F-[Si-MFI]}$ 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 - ^{29}Si -Abstände zu bestimmen.

Eingegangen am 10. Juli 1997 [Z10668]

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. Chézeau, L. Delmotte, J. L. Guth, M. Soular, *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. Chézeau, 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. Sacerdote-Peronnet, 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. Chézeau, L. Delmotte, T. Hasebe, N. B. Chanh, *Zeolites* 1991, 11, 729.
- [14] C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Grondy, G. T. Kokotailo, H. Gies, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1525.