

- Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157–7158; c) R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169–170.
- [6] Neuere Beispiele: a) R. Stragies, S. Blechert, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179–8188; b) J. A. Adams, J. G. Ford, P. J. Stamatou, A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9690–9696.
- [7] a) H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137–4140; b) L. A. Paquette, J. D. Schloss, I. Efremov, F. Fabris, F. Gallou, J. Méndez-Andino, J. Yang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259–1261.
- [8] J. S. Kingsbury, J. P. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [9] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195–200.
- [10] M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, P. A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657–8662.
- [11] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419; b) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [12] a) M. Scholl, S. Ding, C. Woo Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; b) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751–1753.
- [13] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790; c) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204–2207.
- [14] L. Lajos, Z. Zubovics, M. Kurti, I. Schafer (Egyt Gyo. Gyar), DE-B 2916140, **1979** [*Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 181226w].
- [15] B. Lachmann, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 729, 27–32.
- [16] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628–2630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2518–2520.

Speciation in Lösung: massenspektrometrische Detektion von Silicatoligomeren in wässriger Lösung**

Patrick Bussian, Frank Sobott, Bernhard Brutschy, Wolfgang Schrader und Ferdi Schüth*

Die Untersuchung der ersten Stadien der Kristallisation (Nucleation) von Feststoffen aus Lösung ist eine der größten Herausforderungen in der Festkörperchemie. Um die resultierenden Eigenschaften von Festkörpern, wie Partikelgrößenverteilungen und Morphologien, kontrollieren zu können, ist es wichtig, die während der Kristallisation ablaufenden Prozesse besser zu verstehen. Eine detaillierte

Kenntnis der in Lösung vorliegenden Spezies ist daher unumgänglich.^[1] Für solche Untersuchungen stehen allerdings nur wenige Analysetechniken, wie z.B. die NMR-Spektroskopie für bestimmte Kerne, zur Verfügung.

Die Massenspektrometrie könnte eine vielseitig einsetzbare Technik sein, da sie im Prinzip keine Einschränkung bezüglich der detektierbaren Elemente zeigt. Überraschenderweise gibt es jedoch nur wenige Veröffentlichungen, in denen die Massenspektrometrie zur Analyse von Kristallitvorstufen in Lösung eingesetzt wurde. Diese Arbeiten beschränken sich zudem meist auf die Untersuchung partiell hydrolysierten Alkoxidlösungen mit Alkohol als überwiegendem Lösungsmittelbestandteil.^[2] Wir zeigen hier zum ersten Mal, dass oligomere Spezies in wässriger Lösung mit Hilfe der Massenspektrometrie zuverlässig untersucht werden können. Die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) wurde zur Untersuchung der Oligomerenverteilung in Silicatlösungen eingesetzt, da bei diesem System die Spezies mit ²⁹Si-NMR-Spektroskopie als unabhängiger Referenzmethode analysiert werden können. Weiterhin kann die ESI-MS neben der Identifikation der Oligomere möglicherweise auch Informationen zur Ladung und zum Hydrolysegrad der in Lösung vorliegenden Spezies geben. Neben der Verfügbarkeit der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie als unabhängiger Analysetechnik wurde das Silicatesystem ausgewählt, da Oligomere bei der Zeolithsynthese,^[3] in der Sol-Gel-Chemie^[4] und in der Silsesquioxanchemie^[2c, 5] eine wichtige Rolle spielen.

Frühere Untersuchungen zeigen, dass die Verteilung der Silicatoligomere von der Kettenlänge des eingesetzten Tetraalkylammonium-Gegenions abhängt.^[3] Während Silicatlösungen, die Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) enthalten, den Doppelvierring (D4R) stabilisieren, ist in Gegenwart von Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) die Bildung des Doppeldreirings (D3R) bevorzugt. In Abbildung 1 sind ein typisches ²⁹Si-NMR-Spektrum sowie das zugehörige Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum einer Lösung von TMAOH und Silicat in Wasser/Methanol dargestellt. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt einen hohen Anteil von D4R- (88.3 %), aber auch von D3R-Spezies (3.8 %) sowie das Monomer (3.0 %), das Dimer (1.2 %) sowie das lineare und das cyclische Trimer (1.6 %) und verschiedene Tetramere (1.5 %). Die im ²⁹Si-NMR-Spektrum detektierten Spezies korrelieren mit den im ESI-Massenspektrum gefundenen. Die relativen Intensitäten der den Spezies entsprechenden Peaks sind für beide Methoden in qualitativer Übereinstimmung. Allerdings ist die Intensitätsverteilung bei der ESI-MS abhängig von der Cone-Spannung und dem verwendeten Massenspektrometer (siehe unten), und eine vollständige Quantifizierung ist daher schwierig. Ausgehend vom einfach geladenen D4R-Oligomer mit m/z 551 kann eine Serie von Peaks mit einer Verschiebung um $\Delta(m/z)$ 73 zu höheren Massen beobachtet werden. Diese können höher geladenen, kubischen Oktameren zugeordnet werden, die mit TMA⁺-Ionen komplexiert sind. Die Peakserie erstreckt sich bis zu m/z 770, entsprechend einem vierfach negativ geladenen, mit drei TMA⁺-Ionen komplexierten D4R-Silicat. Die mit einem TMA⁺-Ion komplexierten, zweifach geladenen und die mit zwei TMA⁺-Ionen komplexierten, dreifach geladenen Spezies können bei m/z 624 bzw. 697 detektiert werden.

[*] Prof. Dr. F. Schüth, Dipl.-Chem. P. Bussian, Dr. W. Schrader
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2995
E-mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

Dipl.-Chem. F. Sobott, Prof. Dr. B. Brutschy
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)

[**] Frau I. Prieß (Frankfurt) und Herrn H. W. Klein (Mülheim) danken wir für die Messung der Massenspektren, Herrn M. T. Reetz für den Zugang zu seinem ESI-MS-Spektrometer und Frau P. Philipps für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

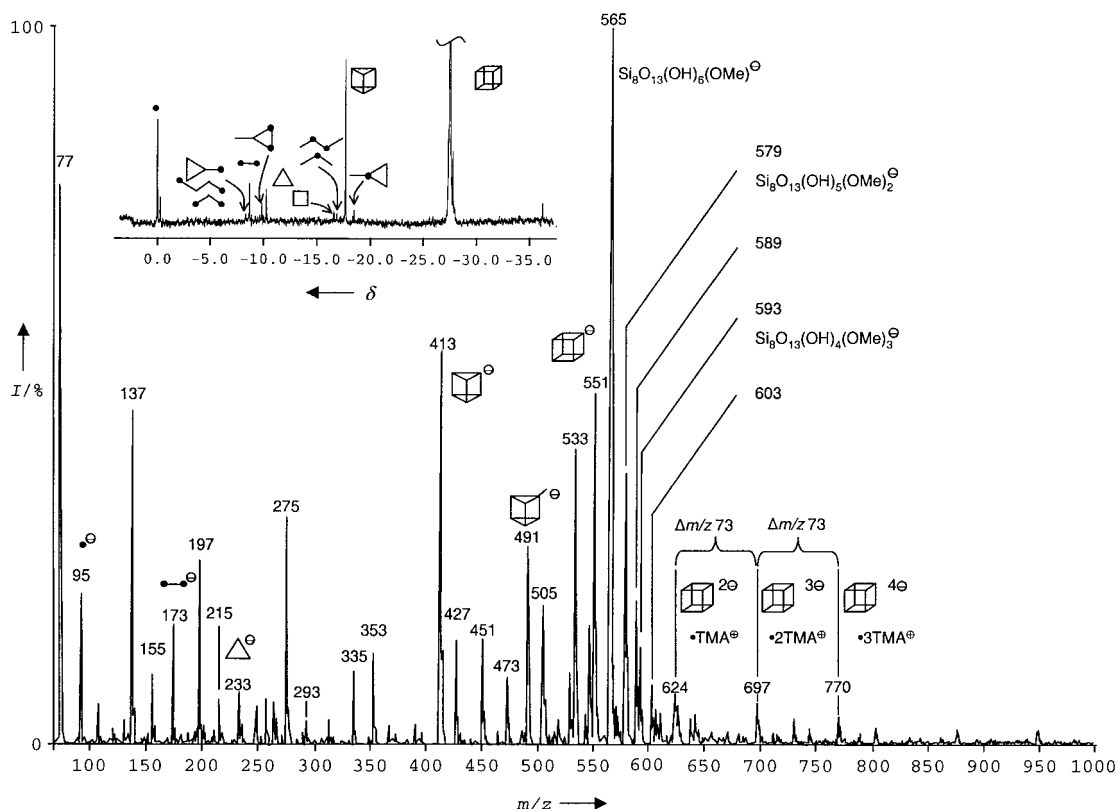


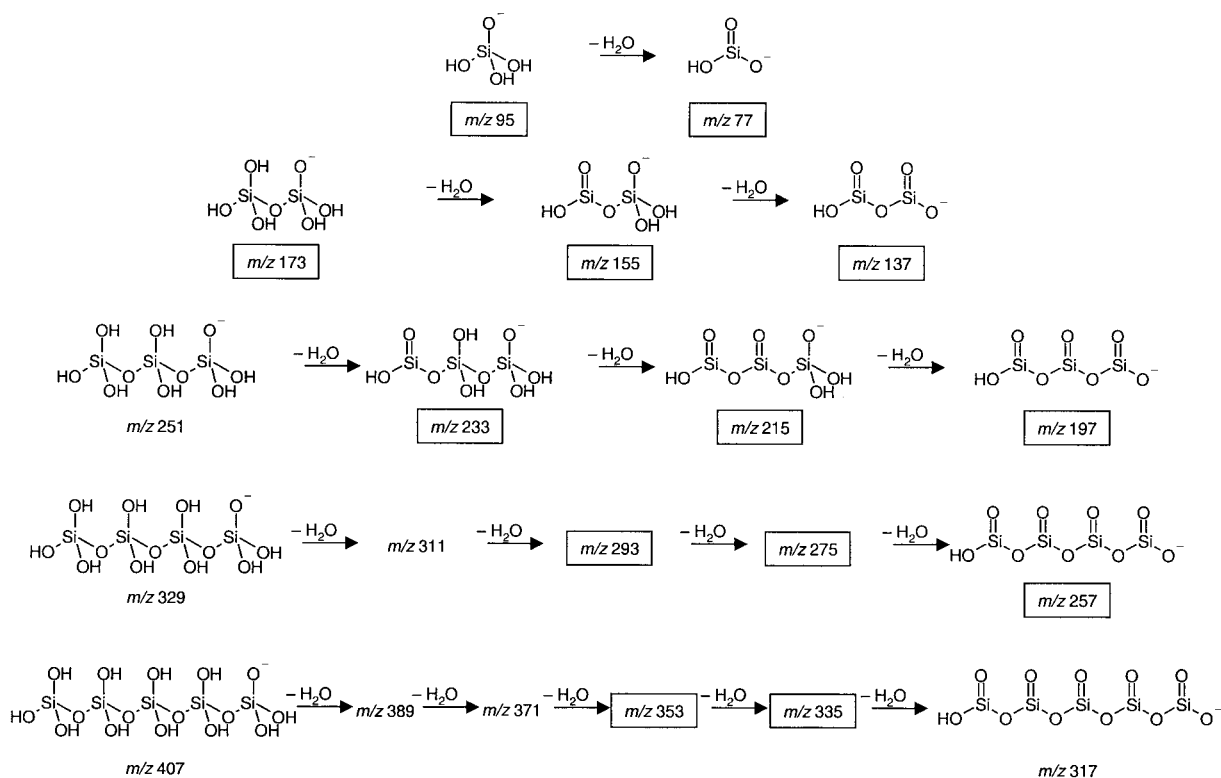
Abbildung 1. Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum und ^{29}Si -NMR-Spektrum einer Tetramethylammonium(TMA)-Ionen enthaltenen Silicatlösung, in der das kubische Oktamer die Hauptspezies ist. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist die ursprüngliche Intensität des Signals für das kubische Oktamer viel höher und wurde hier zur besseren Darstellung der anderen Oligomere entsprechend abgeschnitten.

Bei m/z 551 beginnt eine zweite Peakserie. Die Massenverschiebung um $\Delta(m/z)$ 14 der Signale bei m/z 565, 579 und 593 können D4R-Einheiten zugeordnet werden, an deren Siliciumatomen bis zu drei Hydroxygruppen durch Methoxygruppen substituiert sind, was in stark alkalischer Lösung mit einem hohen Methanolanteil erwartet werden kann. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass diese methoxylierten Spezies auch während des Desorptionsprozesses oder durch Ligandenaustausch in der Gasphase entstehen. Weiterhin kann das D3R-Oligomer detektiert werden. Das Signal bei m/z 413 kann der einfach geladenen Spezies zugeordnet werden, während das Signal bei m/z 491 zu einer einfach geladenen D3R-Spezies zu gehören scheint, deren Gerüst mit einer weiteren $\text{Si}(\text{OH})_3$ -Einheit verknüpft ist. Auch hier sind die analogen Spezies, bei denen eine Hydroxygruppe durch eine Methoxygruppe substituiert ist, vorhanden (m/z 427 und 505). Im Unterschied zum ^{29}Si -NMR-Spektrum wird lediglich das Dimere bei m/z 173 als vollständig hydroxylierte lineare Spezies beobachtet. Das Trimer und das Tetramer erscheinen nicht im Massenspektrum. Dahingegen werden Signale detektiert, die auf den ersten Blick keinen Silicatspezies zugeordnet werden können. Das Auftreten dieser Peaks kann durch die Dehydroxylierung dieser Spezies im Massenspektrometer erklärt werden (Schema 1). Die Kondensation von zwei Hydroxygruppen unter Eliminierung von Wasser führt zur Bildung von Oxospezies. Die Tendenz dieser Spezies, nicht als die vollständig hydroxylierten Teilchen zu erscheinen, steigt mit zunehmender Silicatkettenlänge.

Zum Vergleich sind in Abbildung 2 das Massenspektrum und das ^{29}Si -NMR-Spektrum einer wässrig/ethanolischen Silicatlösung dargestellt, die Tetraethylammonium-Ionen enthält. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt die im Massenspektrum gefundene Anionenverteilung. Wie erwartet, wurden keine Signale bei $m/z > 500$ detektiert, was die Abwesenheit von D4R-Ionen beweist. Auch hier ist der größte Teil der partiell dehydroxylierten linearen Teilchen vorhanden.

Schließlich zeigt Abbildung 3 das gleiche System mit einer 5.6fach niedrigeren Silicatkonzentration. Wie aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum ersichtlich, führt die Verdünnung zum Verschwinden der höher kondensierten Spezies wie dem D3R-Ion. In der verdünnten Silicatlösung sind lediglich das Monomer, das Dimer und das cyclische Trimer stabil. Im zugehörigen Massenspektrum können jedoch nur das Monomer (m/z 95 und 77) und das Dimer (m/z 173) zuverlässig identifiziert werden. Alle anderen Spezies scheinen instabile Intermediate zu sein, deren Detektion vom Cone-Skimmer-Potential abhängt.

Um den Einfluss der Probeninjektion und der Geometrie der Ionenquelle zu überprüfen, wurden Spektren mit einem weiteren ESI-MS-System (HP 5989B) aufgenommen, das für die Detektion höherer Massen optimiert ist. Mit diesem System konnten Spezies mit $m/z < 400$ weniger zuverlässig detektiert werden. Das in Abbildung 4 dargestellte Spektrum entspricht dem in Abbildung 1, welches mit einem anderen Spektrometer aufgenommen wurde. Das Signal-



Schematische Darstellung der Silicatoligomere, die teilweise dehydroxyliert sind. Nur Peaks mit den eingetragenen m/z -Werten wurden tatsächlich im ESI-MS-Experiment beobachtet.

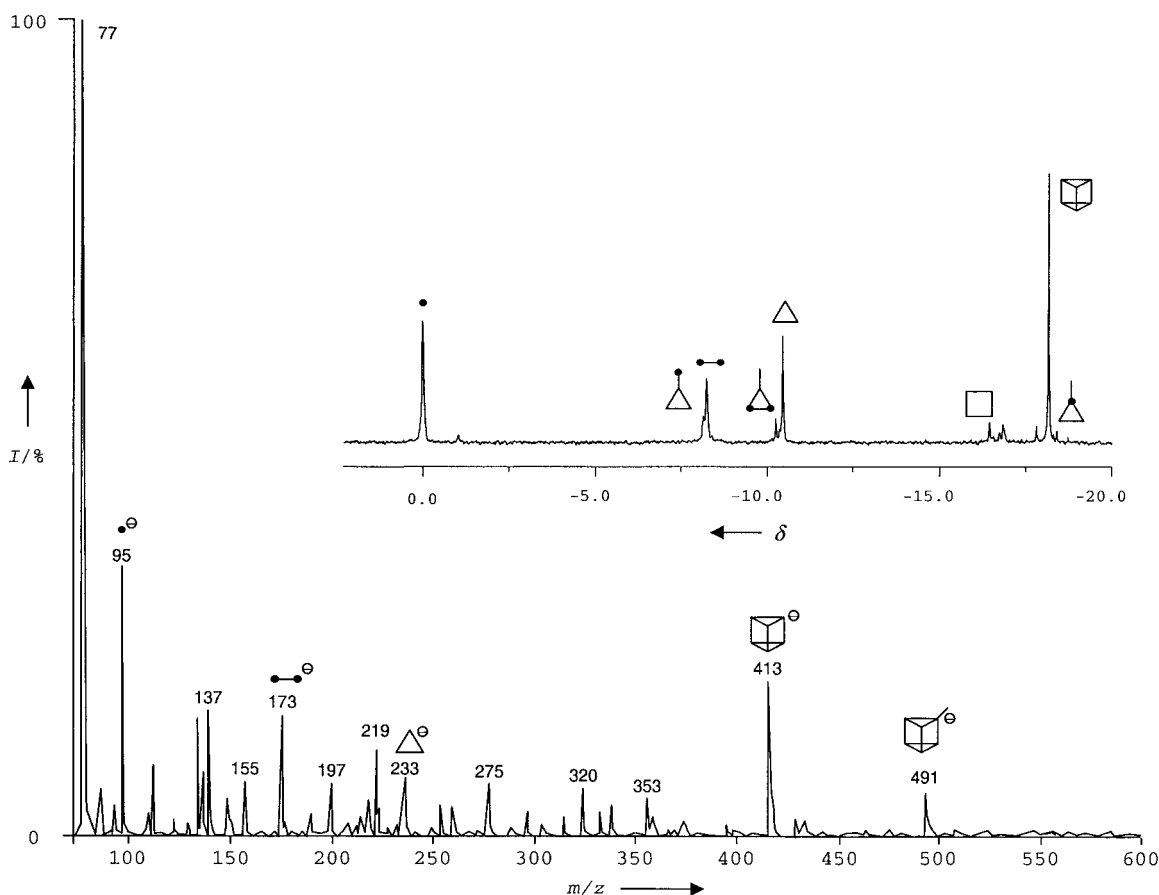


Abbildung 2. Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum und ^{29}Si -NMR-Spektrum einer Tetraethylammonium-Ionen enthaltenden Silicatlösung, in der das prismatische Hexamer die Hauptspezies ist.

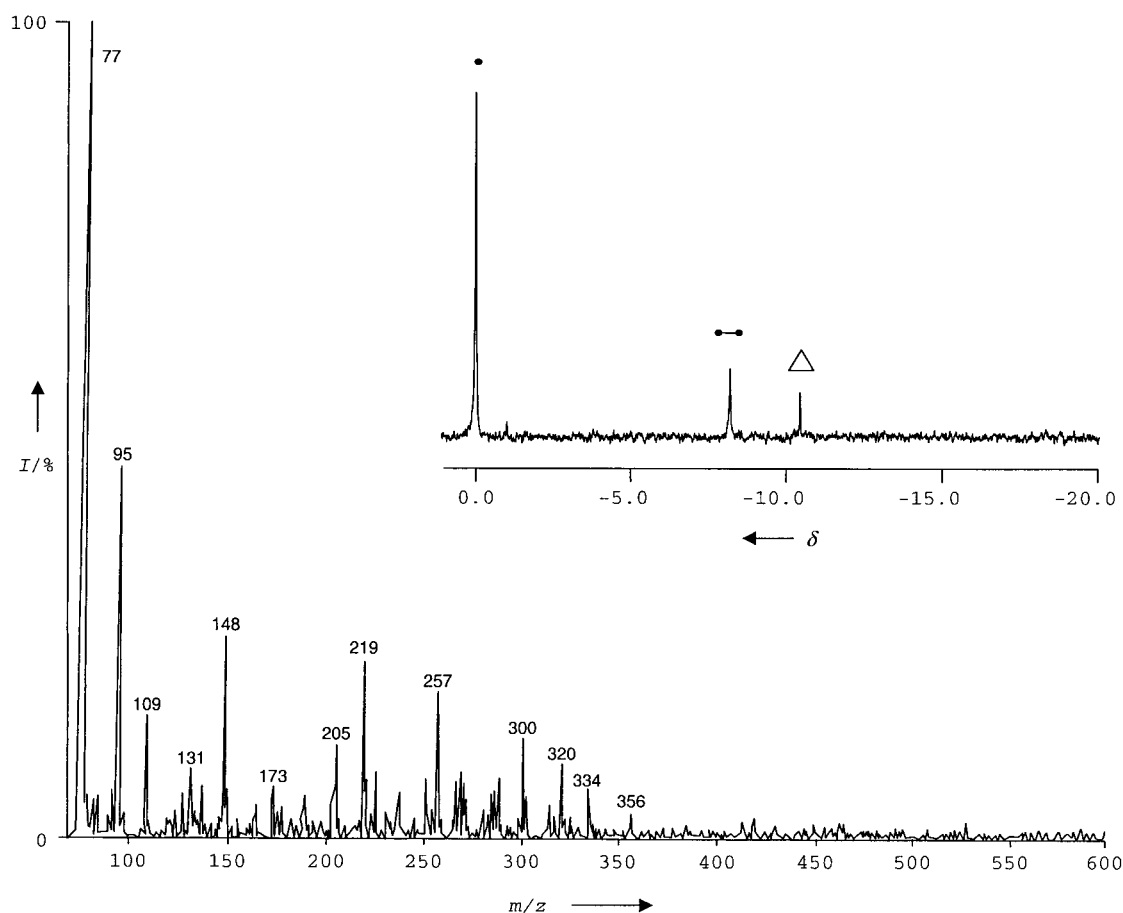


Abbildung 3. Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum und ^{29}Si -NMR-Spektrum einer verdünnten Silicatlösung, die nur kleinere Oligomere enthält.

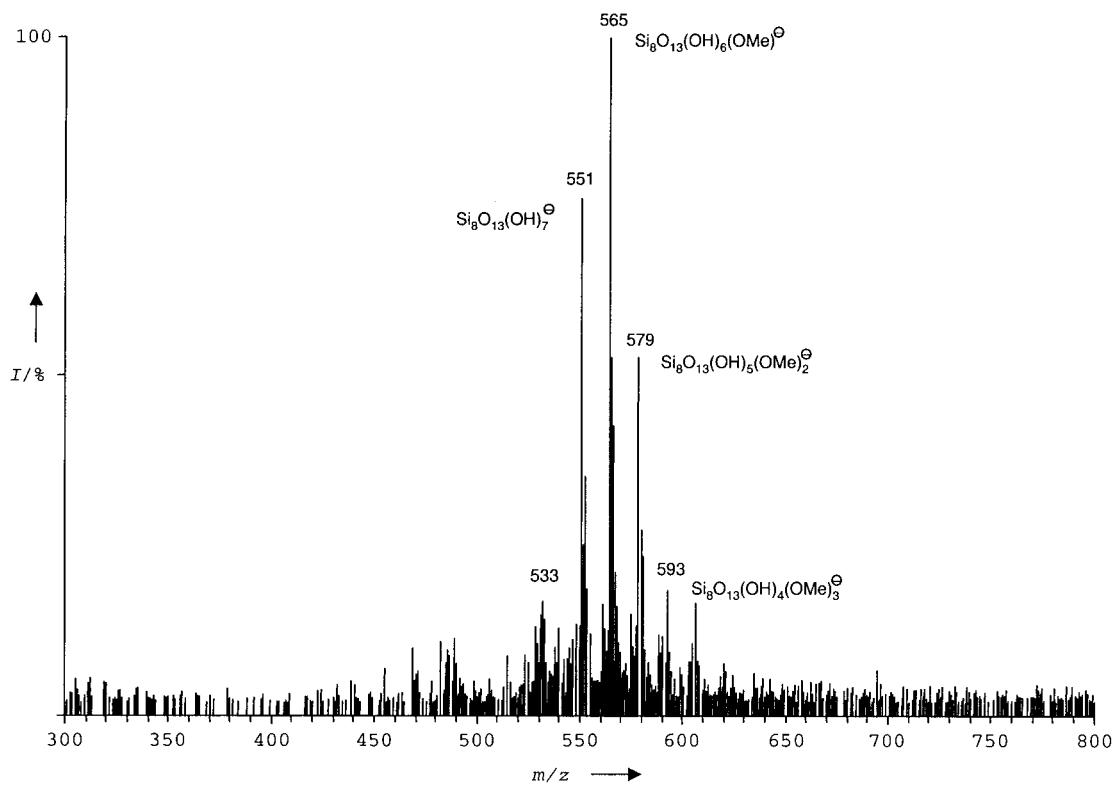


Abbildung 4. Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum einer den Doppelvierring stabilisierenden Silicatlösung, aufgenommen mit einem Hewlett-Packard-HP-5989B-Massenspektrometer.

Rausch-Verhältnis ist hier deutlich schlechter. Daher werden nur die Hauptbestandteile wie das einfach geladene D4R-Ion (m/z 551) und die darauf folgende Peakserie mit einer Verschiebung von $\Delta(m/z)$ 14 zu höheren Massen detektiert, was auf den Austausch von Hydroxy- durch Methoxygruppen hinweist. Die Gründe für diese Unterschiede werden in einer folgenden Veröffentlichung, in der die Leistungsfähigkeit verschiedener Spektrometer verglichen wird, diskutiert.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die ESI-MS eine leistungsfähige Technik für die Analyse von Spezies in Lösung ist. Besonders Silicatoligomere mit hohen Massen können fragmentierungsarm aus der Lösung desorbiert werden. Falls diese Technik auf andere Systeme übertragen werden könnte, wäre die ESI-MS ideal geeignet zur Analyse von höheren Oligomeren, die die wesentlichen Spezies in nucleierenden (kristallisationskeimbildenden) Lösungen sind. Sogar aus stark alkalischen und konzentrierten Lösungen (0.5–1.0 M) mit hoher Ionenstärke konnten mit der ESI-MS verlässlich Spezies detektiert werden, ohne störend in das System einzugreifen. D4R-Ionen wurden mit Ladungen bis zu -4 und in verschieden stark hydroxylierten und methoxylierten Zuständen beobachtet; entsprechende Informationen sind mit der NMR-Spektroskopie nicht zugänglich. Die Möglichkeiten der Massenspektrometrie werden in Systemen, in denen die NMR-Spektroskopie mangels geeigneter Kerne versagt, noch deutlicher werden.

Experimentelles

Lösungen, in denen Doppelvierring(D4R)-Silicatoligomere stabilisiert sind, wurden durch Auflösen von 0.75 g (12.45 mmol) SiO_2 (Aerosil 130, Degussa) in 5 g wässriger Tetramethylammoniumhydroxid(TMAOH)-Lösung (25 Gew.-%, Aldrich), 4.67 g Wasser (Millipore) und 5.625 g (175.55 mmol) Methanol (Fluka, p.a.) präpariert. Zur Herstellung der Lösungen mit Doppeldreiring(D3R)-Oligomeren wurden 0.193 g (3.21 mmol) Aerosil 130 in 5 g wässriger Tetraethylammoniumhydroxid-(TEAOH)-Lösung (35 Gew.-%, Aldrich), 0.146 g Wasser (Millipore) und 1.817 g (39.5 mmol) Ethanol (Fischer&Rinteln, puriss.) gelöst. Alle Lösungen wurden 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 18 h auf 70 °C erwärmt. Die klaren Lösungen wurden dann durch Polyethersulfonfilter (0.2 μm Porenweite, Nalgene) filtriert, bevor sie in das Massenspektrometer injiziert wurden. Die Massenspektren wurden mit einem Fisons-VG-Plattform-II-Quadrupolmassenspektrometer aufgenommen. Die Probe wurde direkt über ein Rheodyneventil injiziert. Die Gegenspannung (Cone-Skimmer) wurde zwischen 30 und 100 Volt variiert. Zur Verifizierung der Resultate wurden die entsprechenden Lösungen mit einem zweiten Quadrupolmassenspektrometer (Hewlett Packard HP MS-Engine 5989B), ausgestattet mit einer Analytica-of-Brandford-ESI-Quelle, überprüft. Die Proben wurden mit einer HPLC-Pumpe in das Spektrometer injiziert und bei einer ESI-Spannung von 3640 V, einer Fließgeschwindigkeit von 40 $\mu\text{L min}^{-1}$, einer Desolvationstemperatur von 150 °C, einer CapEx-Spannung von -133 V und einer Skimmerspannung von -31.5 V vermessen.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an einem Bruker-AMX-400-Spektrometer bei 79.483 MHz aufgenommen. Den Proben wurde D_2O für die Deuterium-Lockfrequenz zugesetzt. Um den Siliciumuntergrund zu minimieren, wurde in einem 10-mm-PTFE-NMR-Röhrchen gemessen. Zur Protonenentkopplung wurde eine $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -inverse-gated-Pulsfrequenz mit einem waltz16-Pulsprogramm benutzt. Gewöhnlich wurde ein 13.6- μs -Puls mit 8 s Relaxationszeit zwischen jeder Messsequenz für die ^{29}Si -Bestimmung benutzt. Je nach Konzentration der Probe variierte die Zahl der Messsequenzen zwischen 15000 und 30000.

Eingegangen am 8. Mai 2000 [Z15088]

- [1] a) J. A. Dirksen, T. A. Ring, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 2389–2427; b) E. Matijevic, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 412–426.
- [2] a) T. Løver, W. Henderson, G. A. Bowmaker, J. M. Seakins, R. P. Cooney, *J. Mater. Chem.* **1997**, *8*, 1553–1558; b) F. Sobott, S. A. Schunk, F. Schüth, B. Brutschy, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2353–2359; c) D. A. Loy, J. P. Carpenter, S. A. Yamanaka, M. D. McClain, J. Greaves, S. Hobson, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4129–4140; d) S. Cristoni, L. Armelao, S. Groß, E. Tondello, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 662–668.
- [3] A. V. McCormick, A. T. Bell, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1989**, *31*, 97–127.
- [4] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [5] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205–2236; b) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.

Ein Postulat bricht: Synthese und Molekülstruktur zweikerniger Rhodiumkomplexe mit verbrückenden und semiverbrückenden Trialkylphosphanliganden**

Thomas Pechmann, Carsten D. Brandt und Helmut Werner*

In memoriam John Osborn

Tertiäre Phosphane PR_3 mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl zählen ebenso wie CO zu den bekanntesten Liganden in der Koordinationschemie.^[1] Während jedoch von CO nicht nur zahlreiche Metallkomplexe mit *terminalen*, sondern auch mit *verbrückenden* Carbonylliganden bekannt sind, trifft dies für tertiäre Phosphane nicht zu. Die Lehrbücher der Anorganischen Chemie^[2] sowie die entsprechenden Monographien und Übersichtsartikel^[3] betonen einhellig, dass tertiäre Phosphane (und ebenso die entsprechenden Arsane AsR_3 und Stibane SbR_3) nur als terminal gebundene Liganden fungieren.

Dieses Postulat hatten wir kürzlich erstmals ins Wanken gebracht, als wir zeigten, dass bei der Thermolyse der quadratisch-planaren Vorstufe **1** der Zweikernkomplex **2** entsteht und ausgehend von diesem durch Austausch des verbrückenden Sb/Pr_3 -Liganden durch SbMe_3 und CNiBu die Verbindungen **3** und **4** erhältlich sind (Schema 1).^[4] Eine Substitution des Stibans durch ein tertiäres Phosphan gelang jedoch nicht. Bei der Reaktion von **2** mit PiPr_3 entstand nicht $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-PiPr}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2]$, sondern unter Verdrängung des

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. T. Pechmann, Dipl.-Chem. C. D. Brandt
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. J. Wolf und Herrn Dr. U. Herber, Universität Würzburg, für zahlreiche wertvolle Anregungen.