

- Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [4] Dieses Ion ist ein Analogon zu Hydraziniumionen: a) L. M. Anderson, A. S. Butler, A. S. McIntosh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1239; b) S. F. Nelsen, R. T. Landis II, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1788.
- [5] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1801.
- [6] J. R. Bews, C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 49.
- [7] a) M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 135, 73; b) E. M. Cruz, X. Lopez, M. Ayerbe, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2166.
- [8] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4597.
- [9] 3: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$; $a = 11.5412(2)$, $b = 14.5829(3)$, $c = 12.6593(1)$ Å, $\beta = 107.69(1)^\circ$; $V = 2029.84(6)$ Å 3 ; $Z = 2$, MoK α -Strahlung, $2\Theta_{\max} = 41.6^\circ$. 8822 Reflexe, davon 2248 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0919$); $R_1 = 0.0654$, $wR_2 = 0.1855$ (basiert auf F^2) für 259 Parameter und 1539 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Das schwach streuende Plättchen war partiell meroedrisch verzwilligt (Zwillingsgesetz: $-1 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 1$, Verhältnis der Zwillingskomponenten: 0.7194:0.2806). Die Struktur konnte dennoch durch Direkte Methoden gelöst und gegen die volle Matrix (versus F^2) mit SHELLXTL (Version 5.0) verfeinert werden, indem die Reflexe in der hkl -Liste den jeweiligen Zwillingskomponenten zugeordnet wurden. Wegen des ungenügenden Daten/Parameter-Verhältnisses wurden die Nichtwasserstoffatome mit eingeschränkten anisotropen Auslenkungsparametern mit Hilfe der SIMU- und ISOR-Instruktionen verfeinert. Eine *p-tBu*-Gruppe war fehlgeordnet (2 Positionen, Besetzungsfaktoren: 0.8 und 0.2) und wurde isotrop als starrer Körper verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen mit dem Riding Model oder als starre Gruppen verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120592“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] 6: Bei Raumtemperatur wird nur ein (austauschverbreitetes) ^{31}P -NMR-Signal beobachtet; bei tiefen Temperaturen ist das *meso*-Isomer **6** die Hauptkomponente. Schmp. 186 °C; ^{31}P -NMR (CDCl_3 , -60 °C): **6**: $\delta = -32.4$ (s); **6'**: $\delta = -35.8$ (s). Die Struktur des *meso*-Isomers **6** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt und weist keine Besonderheiten auf (P-P: 2.216(1) Å; $\Sigma^o(\text{P}) = 315.9$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 11.0304(4)$, $b = 19.3032(10)$, $c = 18.2587(8)$ Å, $\beta = 102.003(2)^\circ$; $V = 3802.7(3)$ Å 3 ; $Z = 4$. Weitere Einzelheiten können bei den Autoren erhalten werden.
- [11] M. Koenig, G. Etemand-Moghadam, C. Tachon, J. Bellan, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 425.
- [12] Für eine verwandte Studie zu π -Bindungsenergien in protonierten Schiff-Basen siehe: D. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 385.
- [13] a) Die Berechnung aller Strukturen und Frequenzen wurde auf dem MP2(fc)/6-31G(d,p)-Niveau mit dem Programm paket GAUSSIAN 94^[13b] durchgeführt. Für diese MP2-optimierten Strukturen wurden verfeinerte Energien aus Einzelpunktberechnungen auf CCSD(T)/6-311G(2d,2p)-Niveau berechnet. Alle berechneten Energien wurden mit den unskalierten MP2-Nullpunktenergien (ZPE) korrigiert; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [14] H. Hamaguchi, M. Tasumi, M. Yoshifuji, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 508.
- [15] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303; b) Übersicht: M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828.
- [16] a) J. Niemann, W. W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1563; b) M. Dietrich, J. Heinze, H. Fischer, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1021.

Die Gestaltung von Hohlräumen in Supramolekülen im festen Zustand: chemisch induzierte, Ziehharmonika-ähnliche Bewegung von γ -Zirconiumphosphat mit Polyethylenoxidverstrebungen**

Giulio Alberti,* Ernesto Brunet, Chiara Dionigi, Olga Juanes, María José de la Mata, Juan Carlos Rodríguez-Ubis und Riccardo Vivani*

Schichtförmige Zirconiumphosphatderivate mit organischen Resten als Verstrebungen sind sehr vielversprechende Materialien, da man die Größe, Gestalt und chemische Funktion des Freiraumes zwischen den Streben durch die Wahl geeigneter organischer Reste und die Steuerung des Ausmaßes der Verstrebung im voraus festlegen kann.^[1-3] Unter den verschiedenen Zirconiumphosphaten ist die α -Phase hierzu weniger geeignet, da man aufgrund der Flexibilität der α -Schicht üblicherweise keine Zufallsverteilung der Verstrebungen zwischen den Schichten erreichen kann und man ganz bestimmte Verstrebungen (Verstrebungen mit Basen) einsetzen muß, um eine Mikroporosität zwischen den Verstrebungen zu erhalten.^[4] Dagegen ermöglichte es uns die ausgeprägte Starrheit der Lamellen von γ -Zirconiumphosphat ($[\text{ZrPO}_4\{\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; γ -ZrP), stabile Phasen mit geringem Anteil an Verstrebungen herzustellen, so daß die Verstrebung mit Basen auch nicht mehr nötig ist.^[5] Die Verwendung von Diphosphonsäurederivaten von Krotonenthern führte zu querverstrebten Materialien, die Kationen unterscheiden können.^[6]

Kürzlich wurde das Verhalten von γ -ZrP mit nicht starren Alkylketten als Verstrebungen untersucht. Sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen in den Hohlräumen dieser querverstrebten Materialien kam es zu Konformationsänderungen der Alkylketten und damit zu einer Ziehharmonika-ähnlichen Bewegung der Schichten.^[7] Daraus folgerte man, daß eine geeignete Funktionalisierung der Verstrebungen eine chemische Steuerung dieser anisotropen Bewegung erlauben sollte.

Wir begannen mit systematischen Untersuchungen zur Synthese und zu den Eigenschaften von γ -ZrP mit Streben aus Polyethylenoxid unterschiedlicher Länge mit dem Ziel maßgeschneiderter supramolekularer Hohlräume zwischen den Schichten, in die nur ganz bestimmte Moleküle selektiv eingelagert werden können. Dabei stellten wir fest, daß man γ -ZrP-Derivate mit diesen Querverstrebungen in unterschiedlicher Dichte zwischen den Schichten mit topochemi-

[*] Prof. Dr. G. Alberti, Dr. R. Vivani, Dr. C. Dionigi
Dipartimento di Chimica, Università di Perugia
Via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia (Italien)
Fax: (+39) 75-585-5566
E-mail: alberti@unipg.it

Prof. Dr. E. Brunet, Prof. Dr. O. Juanes, M. J. de la Mata,
Prof. Dr. J. C. Rodríguez-Ubis
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias C-I
Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde in Spanien von der DGYCIT gefördert (Förder-Nr. PB95-0126 sowie Acción Integrada HI97-5) und in Italien vom MURST (Azioni Integrate MURST Italia-Spagna 1998).

schen Reaktionen leicht erhalten kann, was beweist, daß man supramolekulare Hohlräume zwischen den Verstrebungen nach Maß aufbauen kann. Außerdem fanden wir, daß die Sauerstoffatome dieser Verstrebungen eine entscheidende Rolle bei den chemisch induzierten, Ziehharmonika-ähnlichen Bewegungen der Schichten spielen.

Methoden zur Herstellung von γ -ZrP mit verschiedenen Polyethylenoxidketten und unterschiedlichen Abständen zwischen den Verstrebungen, die jeweilige chemische Zusammensetzung, Strukturmodelle, chemische Eigenschaften und ihre Fähigkeit, andere Moleküle zu erkennen, werden an anderer Stelle beschrieben werden. Hier beschränken wir uns auf die chemisch induzierte, Ziehharmonika-ähnliche Bewegung dieser Derivate. Es werden nur Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{ZrPO}_4[\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2]_{0.76}(\text{O}_2\text{P}(\text{OH})-\text{R}-\text{O}\text{H})\text{PO}_2_{0.12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ betrachtet, in denen die Querverstrebung R eine Diethylenglycol- (DEG) oder Pentaethylenglycol-Einheit (PEG) ist. Man kann diese Art der Verstrebung als einen Vorgang betrachten, bei dem jedes Diphosphonatmolekül als vierzähniger Ligand zwei zweizähnige $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Liganden ersetzt, die zu zwei benachbarten Lamellen des ursprünglichen γ -ZrP gehören.^[8]

Der Abstand zwischen zwei Schichten in den Derivaten mit den DEG- und PEG-Verstrebungen ergab sich nach Abzentrifugieren von der Mutterlauge zu 15.7 bzw. 17.6 Å. Wenn man diese Proben bei 80 °C entwässerte, verkürzten sich die Schichtabstände auf 13.2 bzw. 13.3 Å, dabei wurde ein Äquiv. H_2O bezogen auf Zr abgegeben. Die ursprünglich hydratisierten Phasen konnte man bei einer anschließenden Hydratisierung in Wasser wieder zurückhalten, die Dehydratisierung/Rehydratisierung ist also ein reversibler Prozeß. Daß die Größe des Raumes zwischen den Schichten in den wasserfreien Phasen unabhängig von der Kettenlänge ist, deutet darauf hin, daß die Verstrebungen nahezu parallel zur Schichtebene liegen. Geht man von einer durchschnittlichen γ -Schichtdicke von 9.3 Å und einer durchschnittlichen Dicke der Polyethylenoxidketten von 4 Å aus, dann stimmt der experimentell gefundene Wert für den Schichtabstand in befriedigender Weise mit dem Wert überein, den man erwartet, wenn sich zwischen zwei Schichten jeweils eine Lage von Streben mit sehr starkem Neigungswinkel eingelagert hat (Abbildung 1).

In Derivaten mit 25 % Verstrebung steht jeder Strebe insgesamt viermal soviel freie Fläche zur Verfügung wie für jedes Phosphoratom (d.h. $4 \times 33.3 = 133$ Å²). Darum kommt die Bildung einer Monoschicht mit stark geneigten Streben weitgehend einer gesamten freien Fläche in Derivaten mit 25 % Verstrebung gleich, selbst wenn die Streben sehr lang sind. Eine PEG-Strebe sollte z.B. ungefähr eine Fläche einnehmen, die dem Produkt aus ihrem Querschnitt und ihrer Länge entspricht (d.h. $4 \times 27.5 = 110$ Å²). Die Unterschiede in den Schichtabständen für die hydratisierte und die wasserfreie Phase betragen für das DEG- und das PEG-Derivat 2.5 bzw. 4.3 Å. Bei 11 Kettenatomen im DEG (8 C und 3 O) und 20 Kettenatomen im PEG (14 C und 6 O) ist das durchschnittliche Inkrement pro Kettenatom für die beiden Derivate ungefähr gleich groß (0.23 bzw. 0.22 Å). Wenn man also von Ketten in der gestreckten Konformation ausgeht, entspricht dieses kleine Inkrement einem durchschnittlichen

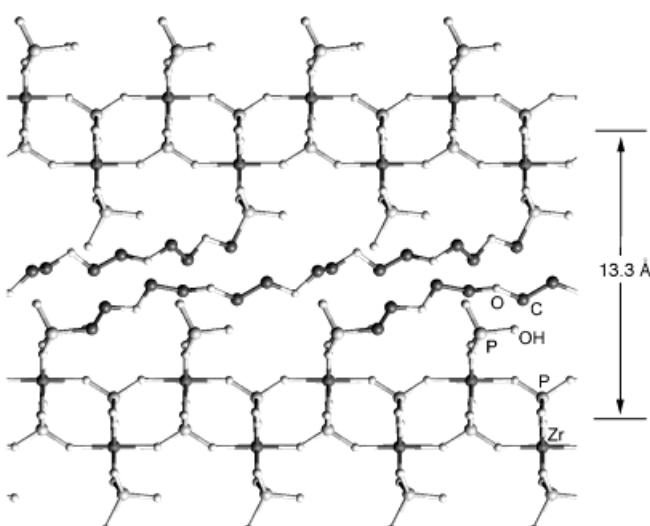


Abbildung 1. Struktur des wasserfreien, mit PEG verstreuten γ -Zirconiumphosphatderivats.

Neigungswinkel α der Kette zur Ebene der hydratisierten γ -ZrP-Schichten von ca. 10°.

Der selbst in den hydratisierten Formen deutliche Neigungswinkel der Ketten legt nahe, daß diese Derivate nur eine geringe Tendenz zum Einbau von Wasser in den Raum zwischen den Streben zeigen. Dies scheint den früher erhaltenen Ergebnissen mit Alkylketten als Streben zu widersprechen, denen zufolge trotz der weit geringeren Hydrophilie sich mehrere Wassermoleküle spontan in den Raum zwischen die Streben einlagerten und dabei die Alkylketten in eine zu den Schichten nahezu senkrechte Lage zwangen.^[7] Eine vernünftige Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs ist, daß die hydrophilen Sauerstoffatome in den Streben auch eine starke Affinität zur Oberfläche der γ -ZrP-Schichten aufweisen, wahrscheinlich indem sie H-Brücken zu nicht ausgetauschten $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Gruppen bilden. Die Streben könnten darum gezwungen sein, sich nahezu parallel zu den Schichten anzuordnen. Außerdem sind die Wassermoleküle im Zwischenschichtraum wahrscheinlich perfekt organisiert. Die chemische Zusammensetzung spricht dafür, daß ein Wassermolekül auf eine nicht ausgetauschte $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Gruppe kommt und das restliche Wasser vielleicht an die Verstrebungskette koordiniert ist (ca. ein Molekül pro Ethylenoxidmonomer). Unter dieser Annahme gibt das Molecular Modeling für die Hydratisierung des DEG- und des PEG-Derivats die Werte für den Wassergehalt und des Inkrements für den Schichtabstand vernünftig wieder.

Um die Zahl der Wassermoleküle im Raum zwischen den Streben zu erhöhen, versuchten wir, diese H-Brücken zwischen den Streben und den $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -Gruppen durch Titration der Derivate mit verschiedenen Basen zu brechen, und überprüften, ob sich die Streben dabei senkrecht zu den Schichten ausrichten ließen. Hierbei erzielten wir die besten Resultate mit Methylamin (siehe *Experimentelles*). Thermoanalyse und Elementaranalyse zeigten zusammen mit den Ergebnissen der Röntgenpulverbeugung (XRD) für die mit Methylamin titrierten Proben, daß 0.76–0.78 Äquiv. des Amins (ein Molekül pro nicht ausgetauschter $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -

Gruppe) im Zwischenschichtraum aufgenommen wurden und zusätzlich noch 1.7 Äquiv. H₂O bezogen auf Zr. Dabei wuchs der Abstand zwischen den Schichten des DEG- und PEG-Derivats auf 21.6 bzw. 26.7 Å stark an.

Wie überprüften auch, ob die bei der Methylamin-Titration erzielten großen Veränderungen im Zwischenschichtraum reversibel sind. Dazu wurden nach der Titration die Derivate wieder in Wasser suspendiert, 0.1M HCl bis zum pH-Wert von 2.5 zugegeben und dann die Verbindungen abzentrifugiert. Den erhaltenen XRD-Diffraktogrammen zufolge nahm der Schichtabstand auf 15.7 bzw. 17.6 Å ab. Damit konnte die Reversibilität des in Abbildung 2 für das DEG-Derivat gezeigten Prozesses eindeutig nachgewiesen werden. Beim

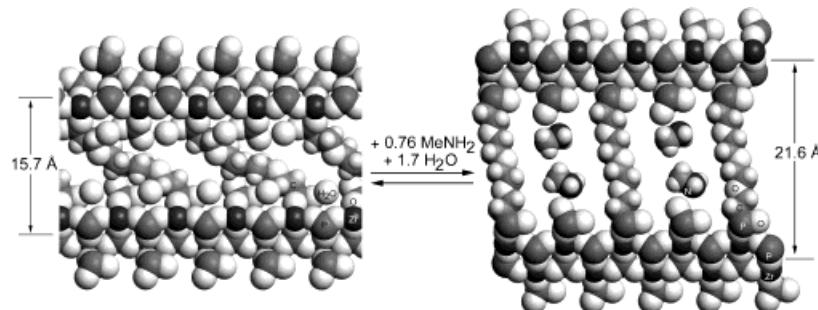


Abbildung 2. Schematische Darstellung der reversiblen Änderung des Schichtabstandes des mit DEG verstrebten Derivats, die mit der Einlagerung bzw. Entfernung von Methylamin und zusätzlichem Wasser einhergeht.

titrierten DEG-Derivat erreicht der Schichtabstand mit 21.6 Å fast den maximal möglichen Wert, da dieser Wert einem α -Winkel von nahezu 90° entspricht.

Beim PEG-Derivat konnte man eine noch eindrucksvollere Veränderung des Schichtabstandes beobachten (ca. 9 Å). Allerdings ist dieser Wert immer noch kürzer als der maximal mögliche Wert, den man für Ketten mit vollständig gestreckter Konformation vorhersagt (ca. 33 Å). Eine plausible Erklärung hierfür könnte sein, daß die langen Polyethylenoxidketten wegen der Wechselwirkungen mit Wassermolekülen eine helicale Konformation einzunehmen versuchen, was man kürzlich auch durch IR-Messungen in Lösung zeigen konnte.^[9]

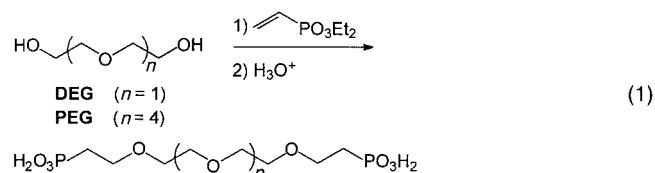
Wir untersuchten auch die Stufen bei der Titration des DEG-Derivats mit Methylamin. Genaue Messungen zur Bestimmung des Methylamin- und Wassergehalts der oben beschriebenen Phasen sind noch im Gange, erste Ergebnisse zeigen aber eindeutig, daß beim Übergang vom ursprünglichen zum neuen Schichtabstand viele Zwischenstufen durchlaufen werden, und zumindest fünf verschiedene Zwischenstufen ließen sich identifizieren. Man kann also bei einer sukzessiven Zugabe von Methylamin einen nahezu kontinuierlichen Übergang des Schichtabstandes von 15.7 zu 21.6 Å erzielen. Wir folgern daraus, daß man in dieser verstrebten Verbindung durch eine allmähliche pH-Änderung der Lösung in Gegenwart von Methylamin eine zunehmende, reversible, Ziehharmonika-ähnliche Bewegung in einfacher Weise induzieren kann. Dies ist unseres Wissens das erste Mal, daß man auf chemischem Weg eine Feinabstimmung der Größe und Gestalt von Hohlräumen in verstrebten Materialien erzielen kann.

Nach der Dehydratisierung verkleinert sich der Schichtabstand in den DEG- und PEG-Derivaten, wenn sie mit Methylamin beladen sind, auf 14.9 bzw. 16.6 Å. Da sich die ursprünglichen Schichtabstände nach einer erneuten Hydratisierung wieder einstellen, scheint das durch eine Hydratisierung/Dehydratisierung des Zwischenschichtraumes induzierte Phänomen der reversiblen Verlängerung/Verkürzung des Schichtabstandes ähnlich zu sein wie jenes, das bereits für die mit Alkylketten verstrebten γ -Derivate beschrieben wurde.^[7]

Es ist faszinierend, daß sich einfach durch eine Steuerung des pH-Wertes der externen Lösung eine Ziehharmonika-ähnliche Bewegung erreichen läßt. Die einfache Synthese der γ -ZrP-Derivate mit Polyethylenoxidphosphonaten als Streben, die man in ihrer Länge, Konformation und in ihrem Abstand zueinander im Raum zwischen den Schichten über einen weiten Bereich hin modulieren kann, ist im Hinblick auf eine Formgebung des Raumes zwischen den Streben vielversprechend. Die Bildung solcher molekularen Gefäße würde die spezifische Adsorption verschiedener Stoffe ermöglichen, mit denen man selektive Reaktionen ausführen könnte. Untersuchungen sind im Gange, um die bei der Titration der entsprechenden Derivate mit Methylamin, anderen Aminen, Metallhydroxiden und Metallsalzen auftretenden Konformationsänderungen genau zu klären.

Experimentelles

Die DEG- und die PEG-Diphosphonsäure wurde jeweils durch doppelte Michael-Addition des entsprechenden Diols an das Diethylvinylphosphonat und anschließende saure Hydrolyse des dabei erhaltenen Tetraethylphosphonsäurediesters hergestellt [Gl. (1)].



Zur Verstrebung wurden zuerst im γ -ZrP (0.5 g) in Wasser/Aceton (1:1, 60 mL) bei 80 °C die Schichten „abgetragen“. Die dabei entstandene Dispersion von Schichten wurde dann mit einer 0.015 M Lösung (20 mL) von DEG- oder PEG-Bisphosphonsäure in Wasser/Aceton (1:1) gemischt und bei 80 °C über Nacht gehalten.

Durchschnittswerte der Elementaranalysen und der ³¹P-NMR-Messungen^[10] dienen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Feststoffe. Der Wassergehalt wurde thermogravimetrisch mit einem Stanton-STA750-Thermoanalysator erhalten. Die Schichtabstände wurden aus den ersten Reflexen der XRD-Diffraktogramme entnommen.

Eingegangen am 6. Mai 1999 [Z 13380]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3351–3353

Stichwörter: Phosphonatkomplexe · Schichtverbindungen · Supramolekulare Chemie · Topochemie · Zirconium

[1] G. Alberti in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: J. M. Lehn), Pergamon, **1996**, Kap. 5.

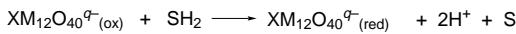
[2] A. Clearfield in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 47 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, **1998**, S. 373–510.

- [3] M. B. Dines, P. M. Di Giacomo, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 92–97.
[4] G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1396–1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1357–1359.
[5] G. Alberti, F. Marmottini, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1655–1658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1594–1597.
[6] E. Brunet, M. Huelva, R. Vázquez, O. Juanes, J. C. Rodríguez-Ubis, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1578–1584.
[7] G. Alberti, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9291–9295.
[8] G. Alberti, E. Giontella, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4672–4676.
[9] R. Begum, H. Matsuura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3839–3848.
[10] ^{31}P -NMR (81 MHz, D_2O , 25 °C, 50 mg der Probe in 1 mL 2 M HF): $\delta = 28.7$ (m; PCH_2R), 0.6 (s; PO_4). Externer Standard: 85proz. D_3PO_4 in D_2O .

Polyoxometallate als Reduktionskatalysatoren: Desoxygenierungen und Hydrierungen von Carbonylverbindungen**

Vladimir Kogan, Zeev Aizenshtat und Ronny Neumann*

In den letzten zehn Jahren wurden die Untersuchungen von Polyoxometallaten (POMs) hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Katalysatoren bei Flüssig- und Gasphasenreaktionen beträchtlich intensiviert. Bei der Verwendung dieser Katalysatoren für Säurekatalysen^[1] und katalytische Oxidationen^[2] wird die hohe Brønstedt-Acidität von Heteropolysäuren und die große Stabilität der POM-Gerüste gegenüber oxidativem Abbau in Gegenwart starker Oxidantien bei hohen Temperaturen genutzt. Zwar wurden einige in Gegenwart von POMs durchgeführte Edelmetall-katalysierte Reduktionen beschrieben (Pt, Pd, Rh und Ir);^[3] solche, bei denen nur ein POM der Reduktionskatalysator ist, sind hingegen noch nicht bekannt. Die Redoxaktivität von POMs, besonders die von Keggin-Ionen, ist oft genutzt worden, wobei das POM in der oxidierten Form ein Substrat (SH_2) oxidiert, das somit ein Reduktionsmittel ist (Schema 1). Das reduzierte POM wird

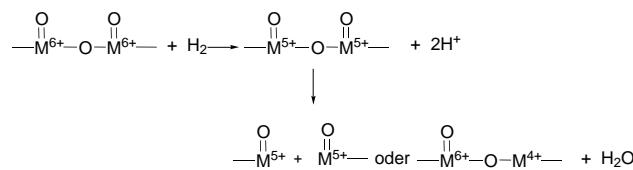


Schema 1. Oxidation eines Substrats SH_2 mit einem POM sowie Reoxidation des POM. X = P, Si; M = W, Mo, V.

[*] Prof. Dr. R. Neumann, V. Kogan, Prof. Dr. Z. Aizenshtat
Casali Institute of Applied Chemistry
Graduate School of Applied Science
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem, 91904 (Israel)
Fax: (+972) 2-6528250
E-mail: ronny@vms.huji.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Electric Company unterstützt (Forschungsstipendium für V.K.).

reoxidiert – normalerweise mit Sauerstoff –, um den Katalyzyclus zu vervollständigen. Wichtig ist, daß bei derartigen Reaktionen auch Wasserstoff das Substrat sein kann.^[4] So wurden Reduktionen von POMs durch Wasserstoff bei 250–300 °C beschrieben (Schema 2).



Schema 2. Reduktion eines POMs – dargestellt als M(O)-O-M(O) -Einheit – mit Wasserstoff.

Hier berichten wir über die Aktivierung von Wasserstoff durch POMs vom Keggin-Typ und die Nutzung des reduzierten POM zur katalytischen Desoxygenierung von Ketonen und Aldehyden, wozu sonst die klassischen Clemmensen- und Wolff-Kishner-Reduktionen verwendet werden. Die bei der POM-katalysierten Desoxygenierung gebildeten Produkte hängen stark vom POM-Typ ab (Wolframat oder Vanadomolybdat). Die Reaktion scheint nicht über ein Carbinolintermediat zu verlaufen, und es wurde gezeigt, daß die Strukturen der POMs unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

Die POM-Katalysatoren wurden als Kaliumsalze auf einem γ -Aluminimumoxidträger (Oberfläche $\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) eingesetzt; die Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel in einem Parr-Autoklaven (300 mL) bei 300 °C durchgeführt. Die Verwendung von γ -Aluminimumoxid und den Kaliumsalzen (pH 6 in wäßriger Lösung), die durch Kationenaustausch aus den Heteropolysäuren hergestellt wurden, diente zur Verringerung der Acidität, um so Crack- und andere Säure-katalysierte Reaktionen zu minimieren. Zunächst wurden die katalytischen Aktivitäten verschiedener Polyoxometallate mit Benzophenon als Substrat untersucht (Tabelle 1), wobei

Tabelle 1. Reduktion von Benzophenon mit verschiedenen POMs.^[a]

Katalysator	Umsatz [Mol-%]
$\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$	41
$\text{K}_6\text{SiCo}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}/\text{Al}_2\text{O}_3$	48
$\text{K}_6\text{SiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}/\text{Al}_2\text{O}_3$	83 ^[b]
$\text{K}_6\text{SiNi}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}/\text{Al}_2\text{O}_3$	34
$\text{K}_5\text{SiCr}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}/\text{Al}_2\text{O}_3$	46
$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$	70
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$	95
$\text{K}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100

[a] Reaktionsbedingungen: 0.5 g (2.75 mmol) Benzophenon, 1 g Katalysator (50 mg (16–20 μmol) POM), 23 atm H_2 , $T = 300$ °C, $t = 200$ min. Wenn nicht anders angegeben, wurde ausschließlich Diphenylmethan gebildet.
[b] 1,1,2,2-Tetraphenylethan entstand als Nebenprodukt in 6–7%.

zwei Trends festgestellt wurden. Die Reihenfolge der katalytischen Aktivität war $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-} < [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} < [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} < [\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, was mit der Reduzierbarkeit der POMs durch H_2 und mit deren Oxidationspotentialen korreliert.^[5] Mit $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ wurde Benzophenon quantitativ zu Diphenylmethan umgesetzt. Je leichter also Wasserstoff nach der in Schema 2 gezeigten Reaktion aktivierbar