

**Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von
Organometallophosphonaten gegenüber
Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Sabine Horchler

aus Kassel

Göttingen 1999

D7

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. U. Ritter

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2000

Für meine Eltern und Bernd

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky in der Zeit von November 1995 bis November 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky

für die interessante Themenstellung, seine ständige Diskussionsbereitschaft und die finanzielle Unterstützung.

Dank gilt auch allen Institutsangehörigen, insbesondere den Damen und Herren der Service-Abteilungen und Werkstätten, für ihre Unterstützung und ihr Engagement.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich herzlich Herrn H.-G. Schmidt, Herrn Dr. M. Noltemeyer und Frau Dr. M. Schäfer.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. S. Siefken, Herrn Dr. T. Borrmann, Herrn Dr. S. Dietrich, Frau S. Menkovic, Herrn B. Räke, Herrn C. Ackerhans, Herrn F. Diedrich, Herrn M. Schormann, Frau Dr. Y. Yang, Herrn P. Böttcher, Herrn K. Klimek, Herrn Dr. B. Schulz, Frau Dr. U. Richter, Frau Dr. A. Nörenberg, Herrn Dr. R. Nörenberg, Herrn Dr. J. Görlitzer und Herrn Dr. M. Witt für das angenehme Arbeitsklima, für die zahlreichen Diskussionen und die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit aussprechen.

Gedankt sei an dieser Stelle auch all jenen Ungenannten, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CI	Chemische Ionisation
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektro-Spray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
Hs	Hauptsignal
IR	Infrarot
m	Multipllett
Me	Methyl
MHz	Megahertz
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
<i>n</i>	normal, unverzweigt
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
proz.	prozentig(e)
R, R ¹ , R ²	organische Reste
s	Singulett
<i>t</i>	tertiär
t	Tripllett
TBAHF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydrogendifluorid
THF	Tetrahydrofuran
Zers.	Zersetzung

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Zeolithe und Zeolithanaloga	1
1.2. Modellsubstanzen	3
1.2.1. Phosphonate	3
1.2.2. Organoelementfluoride der Elemente der 13. Gruppe	4
1.3. Aufgabenstellung	6
2. Theoretischer Teil	7
2.1. Synthese von Aluminophosphonaten	7
2.2. Reaktionen von Aluminophosphonaten mit Tetra-<i>n</i>-butylammoniumhydrogendifluorid (TBAHF)	9
2.2.1. Umsetzungen von Aluminophosphonaten mit vier Äq. TBAHF	10
2.2.1.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (4)	11
2.2.1.2. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4	13
2.2.1.3. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[t\text{BuPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (5)	15
2.2.1.4. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5	15
2.2.1.5. Vergleich der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von 4 und 5	17
2.2.1.6. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{MePO}_3\text{AlF}_2]_2$ (6)	19
2.2.1.7. Vergleich von spektroskopischen Daten der Verbindungen 4, 5 und 6	20
2.2.2. Reaktion von Aluminophosphonaten unter stöchiometrischen Verhältnissen mit TBAHF	21
2.2.2.1. Umsetzungen mit einem Äq. TBAHF	22
2.2.2.2. Umsetzungen mit zwei Äq. TBAHF	24
2.2.2.3. Umsetzungen mit drei Äq. TBAHF	27
2.3. Reaktionen von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit TBAHF	29
2.3.1. Umsetzung von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit einem Äq. TBAHF	29
2.3.1.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{(}t\text{BuPO}_2(\text{OH})\text{)}_3\text{GaMe}]$ (11)	29
2.3.1.2. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 11	31
2.3.2. Umsetzung von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit vier Äq. TBAHF	32
2.3.2.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{(}t\text{BuPO}_2(\text{OH})\text{)}_2\text{GaMe}]_2(\mu\text{-}t\text{BuPO}_3)]$ (12)	33
2.4. Darstellung von Titanophosphonaten	35

2.4.1.	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiO}_3\text{PMe})_4(\mu\text{-O})_2] \cdot (\frac{1}{2} \text{THF})$ (13)	35
2.4.2.	Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 13	36
2.4.3.	Umsetzung von 13 mit TBAHF	38
3.	Zusammenfassung	39
4.	Experimenteller Teil	44
4.1.	Allgemeine Arbeitstechniken und Meßmethoden	44
4.2.	Durchführung der Reaktionen	46
4.2.1.	Darstellung von Aluminophosphonaten	46
4.2.1.1.	Darstellung von $[\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (1)	46
4.2.1.2.	Darstellung von $[t\text{BuPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (2)	46
4.2.1.3.	Darstellung von $[\text{MePO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (3)	47
4.2.2.	Reaktionen von Aluminophosphonaten mit vier Äq. TBAHF	48
4.2.2.1.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (4)	48
4.2.2.2.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[t\text{BuPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (5)	49
4.2.2.3.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{MePO}_3\text{AlF}_2]_2$ (6)	50
4.2.3.	Reaktion von Aluminophosphonaten mit einem Äq. TBAHF	52
4.2.3.1.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PhPO}_3\text{AlMe})_3(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)]$ (7)	52
4.2.3.2.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr})_3(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)]$ (8)	53
4.2.4.	Reaktion von Aluminophosphonaten mit zwei Äq. TBAHF	54
4.2.4.1.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[(\text{PhPO}_3\text{AlMe})_2(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)_2]$ (9)	54
4.2.4.2.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[(t\text{BuPO}_3\text{Al}n\text{Pr})_2(t\text{BuPO}_3\text{AlF}_2)_2]$ (10)	55
4.3.	Reaktionen von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit TBAHF	56
4.3.1.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{tBuPO}_2(\text{OH}))_3\text{GaMe}]$ (11)	56
4.3.2.	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2\{(\text{tBuPO}_2(\text{OH}))_2\text{GaMe}\}_2(\mu\text{-tBuPO}_3)]$ (12)	57
4.4.	Reaktion von Cp^*TiMe_3 mit Methylphosphonsäure	58
4.4.1.	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiO}_3\text{PMe})_4(\mu\text{-O})_2] \cdot (\frac{1}{2} \text{THF})$ (13)	58
4.5.	Behandlung und Entsorgung der Abfälle	59
5.	Röntgenographischer Anhang	60
6.	Literaturverzeichnis	64

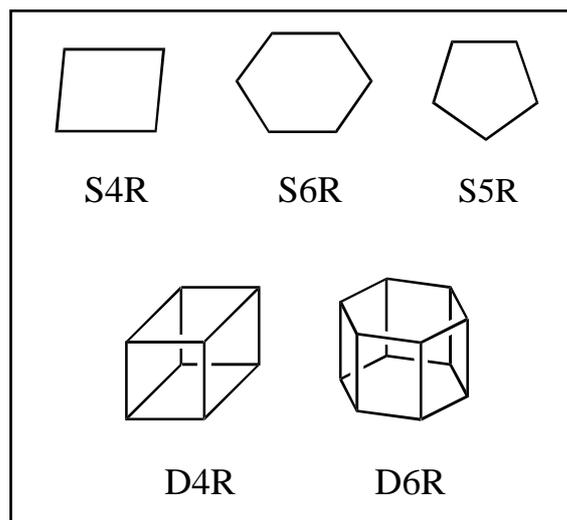
1. Einleitung

1.1. Zeolithe und Zeolithanaloga

Ihre vielseitige Verwendbarkeit machen Zeolithe zu wichtigen Werkstoffen in der modernen Technik und Prozeßführung. Als Ionentauscher dienen sie u. a. als Wasserenthärter und Detergenzien. [1] Um Gase zu trennen, zu reinigen oder zu trocknen, macht man sich ihre Eigenschaft als Molekularsiebe zu nutze. [1,2] In der Katalysatortechnik werden vor allem die neuartigen Pentasil-Zeolithe wie ZSM-5 [3] z. B. in Crack- und Hydrocrackprozessen bei der Erdölaufbereitung (Kraftstoff aus Methanol) oder bei Oxidationsreaktionen eingesetzt, da sie sich als besonders formselektiv und temperaturstabil erwiesen. [4,5]

Ermöglicht wird die vielschichtige Anwendung dieser Materialien durch ihren mikroporösen Aufbau:

Abbildung 1.1a: Ausgewählte *Secondary Building Unit's* (SBU's). (S = single; D = double). Al- bzw. Si-Atome befinden sich auf den Eckpunkten, Sauerstoffatome liegen auf den Kantenmitten. [6]



Bei Zeolithen im klassischen Sinn bilden $[\text{SiO}_4^{4-}]$ - und $[\text{AlO}_4^{5-}]$ -Einheiten dreidimensionale Netzwerke aus eckenverknüpften Tetraedern. Durch Kombination solcher *Secondary Building Unit's* (SBU's) (Abbildungen 1.1a und 1.1b) entsteht ein Gerüst mit Hohlräumen und Kanalsystemen. In diese Poren in der Größenordnung bis zu einigen Å können kleine Moleküle oder Ionen eingelagert werden. [1,7]

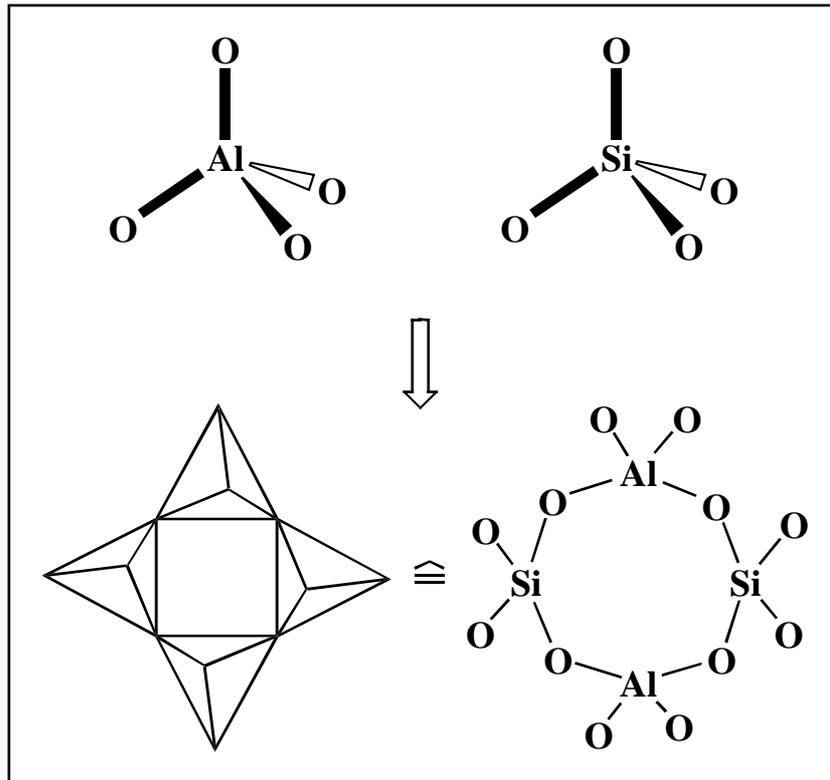


Abbildung 1.1b: Aufbauprinzip von Zeolithen am Beispiel eines S4R-Ringes aus primären TO_4 -Einheiten (T = tetraedrisch gebundenes Zentralatom).

Intensivere Untersuchungen in Bezug auf ihre Eigenschaften und Anwendbarkeit waren erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts möglich, nachdem diese in der Natur nur relativ selten vorkommenden Mineralien [2] erstmals in künstlicher Form hergestellt werden konnten [8] und somit in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen.

Mittels Variation der Grundelemente läßt sich die Palette der Zeolithe um zahlreiche Zeolith-Analoga erweitern. Die Auswahl an Eigenschaften vergrößert sich um solche, die in den natürlichen Mineralien nicht vorkommen:

- ◆ Durch Änderung des Al/Si-Verhältnisses ist die Stabilität gegenüber pH-Wert-Änderungen oder hohen Temperaturen beeinflussbar. [1,9]
- ◆ Durch den Einbau funktioneller Gruppen kann z. B. eine Brønsted-Acidität erzielt werden. [5]

- ◆ Durch den Austausch des Aluminiums gegen Fremdatome wie Mn, Fe, Co, Ti, Zr, V, B, Ga lassen sich nicht nur die Gerüststruktur und die Porengröße verändern, sondern auch gezielt katalytisch aktive Zentren bilden. [5,10-13]
- ◆ Durch Ergänzen der anorganischen Netzwerke mit organischen Komponenten ist es möglich, z. B. den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter von Poren maßzuschneidern oder Stereoinformationen einzubauen. [14]

Werden die Silicat- durch isostrukturelle (PO_4^{3-})-Einheiten ersetzt, erhält man die von S. T. Wilson *et al.* erstmals beschriebenen Aluminophosphate. [15] Bei diesen Zeolithanaloga handelte es sich um eine neue Klasse von mikroporösen anorganischen Feststoffen, die eine sehr hohe thermische Stabilität aufweisen. [16-18] Durch den Austausch weiterer Tetraedereinheiten gegen entsprechende isostrukturelle Gruppen u. a. mit B, As, Ga, In, Zr, V, Fe, Co, Zn ergibt sich eine Vielzahl von Materialien mit interessanten neuen Eigenschaften und großer Strukturvielfalt, die derzeit intensiv untersucht werden. [19-35]

1.2. Modellsubstanzen

1.2.1. Phosphonate

Über die genauen Abläufe bei Ionenaustausch-, Adsorptions- und Katalyseprozessen ist bisher nur sehr wenig bekannt. Daher ist man in der Forschung bemüht, geeignete Modellsubstanzen zu entwickeln, mit deren Hilfe sich diese Phänomene und im Besonderen auch deren Kinetik untersuchen lassen. Als Modellsubstanzen für phosphathaltige Zeolithanaloga auf molekularer Ebene lassen sich Metallophosphonate mit unterschiedlichen Metallzentren (u. a. B, Al, Ga, In, Zr, V, Cr, Zn) heranziehen. Ihre organischen Substituenten sowohl am Phosphor- als auch am Metallatom erhöhen die Löslichkeit in organischen Solventien und machen sie daher umfangreichen spektroskopischen Untersuchungsmethoden zugänglich. Mit ihrer Hilfe konnten in jüngster Vergangenheit bereits einige Struktureinheiten (SBU's) synthetisiert und beschrieben werden. Sie sind deshalb vielversprechende Ziele intensiver

Forschungen. [27,28,31,36-52] Darüber hinaus zeigen Phosphonate auch interessante Materialeigenschaften wie beispielsweise schwachen Ferromagnetismus. [27,51]

Phosphonate gelten weiterhin als Ausgangsstoffe, aus denen Metallophosphate gewonnen werden können. Da die Kombination der Metall- und Phosphor-Komponenten hier auch unter wasserfreien Bedingungen möglich ist, können die bei Hydrothermalverfahren und Sol-Gel-Abscheidungen auftretenden Probleme der starken pH-Abhängigkeit vermieden werden. Außerdem können bei unterschiedlich schnell fortschreitender Hydrolyse der Edukte diese einzeln als unerwünschte Oxide oder Hydroxide ausfallen. [19,24,39,50]

1.2.2. Organoelementfluoride der Elemente der 13. Gruppe

Forschungen auf dem Gebiet der Organometallfluoride sind in der Vergangenheit weniger intensiv vorangetrieben worden. Im Gegensatz zu den anderen Halogeniden zeigen die Fluoride meist eine nur geringe Löslichkeit und sind daher schwer zugänglich. Ziegler *et al.* beschäftigten sich in den fünfziger Jahren zuerst mit dieser Verbindungsklasse, [52] aber erst in den letzten Jahren wurden die beiden Hauptprobleme überwunden:

- 1) Der oftmals schlechten Löslichkeit kann durch die Wahl geeigneter organischer Substituenten wie z. B. Cp* entgegengewirkt werden.
- 2) Wegen der hohen Bindungsenergie (Al-F: 532 kJ/mol) sind die Fluoride nicht analog den anderen Halogeniden darstellbar. Vielmehr müssen die Fluoratome nachträglich mittels geeigneter Fluorierungsreagenzien eingeführt werden. [53]

Bislang erzielte Erfolge bei der Synthese neutraler und ionisch aufgebauter Organometallfluoride der Elemente der 13. Gruppe wurden von Roesky *et al.* in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt. [54]

Organometallfluoride lassen sich in zahlreichen technischen Prozessen einsetzen. So spielen z. B. bei industriell wichtigen Polymerisationsreaktionen von Olefinen nicht nur Aluminiumverbindungen wie MAO (Methylaluminoxan, hergestellt durch partielle Hydrolyse von Me₃Al) als Cokatalysatoren eine bedeutende Rolle. Mischungen von Me₃Al und Aluminiumfluoriden wie Me₂AlF sind ebenfalls in der Lage, Titanocen- und

Zirconocenkomplexe katalytisch zu aktivieren. [55] Um ihre Wirkungsweise auf solche Prozesse eingehender untersuchen und optimieren zu können, ist man auf diesem Forschungsgebiet intensiv bemüht, auch hier geeignete Modellverbindungen zu erhalten.

Außerdem zeigen Fluoridionen beim Aufbau von zeolithischen Systemen eine gewisse mineralisierende und strukturdirigierende Wirkung, die vor allem die Größe der Poren beeinflußt. In Gegenwart von z. B. sterisch anspruchsvollen Ammoniumfluoriden lassen sich bestimmte Topologien der amorphen Materialien dadurch erhalten, daß zunächst die organischen Template in die Hohlräume des Materials eingebaut werden. Beim anschließenden Sintern werden diese dann entfernt und hinterlassen entsprechende Hohlräume. [9,29,42]

1.3. Aufgabenstellung

Während bei Silicaten der 13. Gruppe vierfach geladene Alkalisalze mit würfelförmigem Grundgerüst bereits bekannt sind, handelt es sich bei den kubischen Strukturen der Phosphonate nahezu immer um neutrale Spezies. Die wenigen bekannten ionischen Metallophosphonate wurden zwar wie die Silicate aus den Alkali-Alanaten bzw. -Gallanaten dargestellt, besitzen jedoch komplexere Grundgerüste. [42,43,56-59]

Ziel dieser Arbeit war, das Reaktionsverhalten von Metallophosphonaten gegenüber dem Fluorierungsreagens Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid zu untersuchen.

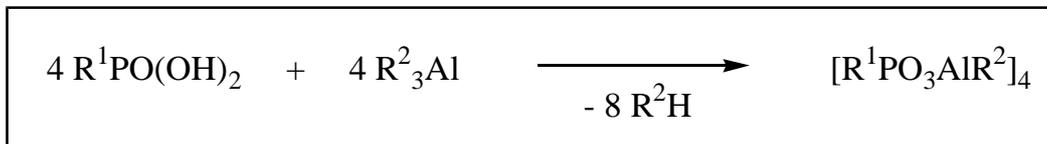
Bei den vorrangig als Ausgangsverbindungen dienenden tetrameren Aluminophosphonaten sollten nachträglich durch Substitution der an den Aluminiumatomen befindlichen Alkylreste durch je zwei Fluoratome der ionische Charakter eingeführt werden. Es sollte geklärt werden, ob analog den Silicaten ionisch aufgebaute Phosphonate mit kubischer Grundstruktur stabil sind.

Weitere Experimente dienten dazu, nach dem gleichen Reaktionsmuster durch Teilfluorierungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ionogene Verbindungen zu isolieren, die sowohl noch alkylierte als auch fluorierte Metallzentren besitzen.

Außerdem war es von Interesse zu untersuchen, ob sich dieses Fluorierungsprinzip exemplarisch auch auf andere Metallophosphonate übertragen läßt.

2. Theoretischer Teil

2.1. Synthese von Aluminophosphonaten

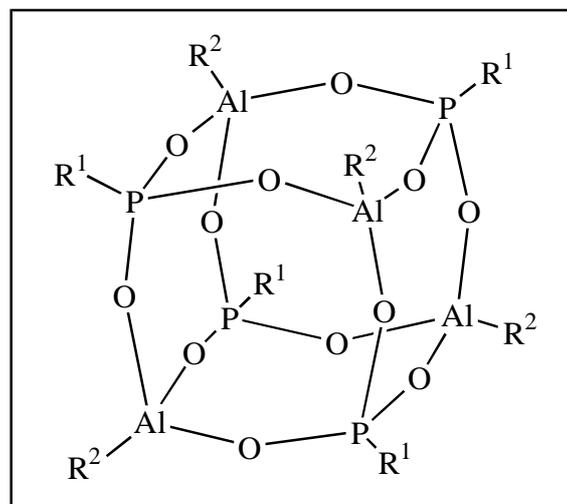


Gleichung 2.1a: Darstellung von tetrameren Aluminophosphonaten.

Bei der Reaktion von Phosphonsäuren mit Trialkyl-aluminiumverbindungen nach Gleichung 2.1a entstehen tetramere Aluminophosphonate. [19,36-41] Einige Substanzen dieser Verbindungsklasse konnten bereits spektrometrisch untersucht und charakterisiert werden. So ergeben sich beispielsweise im ^{31}P -NMR-Spektrum je nach Substituent am Phosphoratom für die chemischen Verschiebungen bestimmte Signallbereiche (Tabelle 2.1a), die für die Aluminiumderivate typisch sind. Im IR-Spektrum der Phosphonate treten zwei sehr starke Absorptionsbanden in der Region um 1080 cm^{-1} auf, die versuchsweise ν (P-O-Al)-Schwingungen zugeordnet wurden. [36] Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigen den in den meisten Fällen angenommenen kubischen Aufbau (Abbildung 2.1a). [41]

Eine Ausnahme bildet $[\text{tBuPO}_3\text{AlMe}]_n$, wo aufgrund des sterisch weniger anspruchsvollen Methylrestes am Aluminium neben der tetrameren ($n = 4$) auch eine hexamere ($n = 6$) Spezies analog der SBU D6R (Abbildung 1.1a) entsteht. [40]

Abbildung 2.1a:
Struktur eines tetrameren
Aluminophosphonates.



Durch Umsetzungen von Phenyl-, *t*-Butyl- bzw. Methylphosphonsäure mit $n\text{Pr}_3\text{Al}$ lassen sich die Verbindungen $[\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**1**), $[\text{tBuPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**2**) und $[\text{MePO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**3**) in guten Ausbeuten darstellen. In den IR-Spektren sind in der Region um 3000 cm^{-1} keine Absorptionen zu erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die P(OH)-Gruppen vollständig reagiert haben. Die ν (P–O–Al) Banden im IR-Spektrum liegen zwischen 1101 und 1027 cm^{-1} . Die EI-Massenspektren zeigen die typischen Peaks der Molekülonen abzüglich eines am Aluminium befindlichen *n*-Propylrestes $[M^+ - n\text{Pr}]$ bei m/z 861 (**1**), 781 (**2**) bzw. 613 (**3**) mit hohen Intensitäten.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Protonen der *n*-Propylgruppen als zwei Triplets und ein Multiplett in Resonanz. Die Signale der H-Atome der *t*-Butyl- in **2** bzw. Methylsubstituenten in **3** sind durch Kopplung mit dem benachbarten Phosphorkern zu Dubletts aufgespalten. Die Resonanzen im aromatischen Bereich von **1** erscheinen als breite, überlagerte Multipletts, bei denen sich keine Kopplungskonstanten ohne zusätzlichen Aufwand ermitteln lassen. Im protonenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum liegen die Singulets in den jeweils erwarteten Bereichen, die für Aluminophosphonate gefunden wurden (Tabelle 2.1a). [36-38,41] Die ^{27}Al -NMR-Spektren sind teilweise wenig aussagekräftig, da das Glas des NMR-Röhrchens ebenfalls aluminiumhaltig ist. Die Signale der Zielverbindungen sind daher von der Basislinie nur schwer zu unterscheiden. Die Ergebnisse der Elementaranalysen bestätigen die Zusammensetzungen von **1**, **2** und **3**.

Verbindung	J (H,P)	$\delta(^{31}\text{P-NMR})$	erwarteter δ -Bereich ^a
1	/	–3 ppm	0 bis –5 ppm
2	17.4 Hz	17.1 ppm	17.4 bis 16.9 ppm
3	18.9 Hz	9.8 ppm	12.0 bis 9.5 ppm

Tabelle 2.1a: ^1H - und ^{31}P -NMR spektroskopische Daten der *n*-Propylaluminophosphonate im Vergleich (in C_6D_6). ^a [36-38].

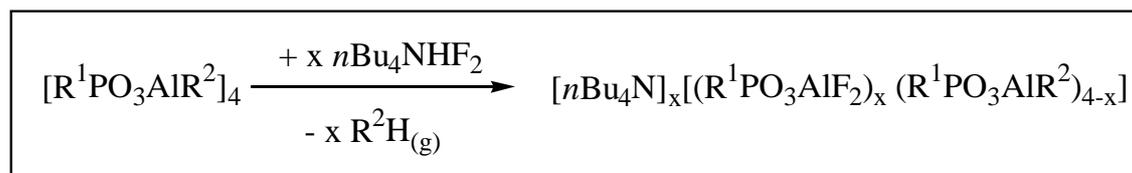
2.2. Reaktionen von Aluminophosphonaten mit Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid (TBAHF)

Auf der Suche nach neuen Materialien besteht ein zunehmendes Interesse an ionogen aufgebauten Phosphonaten mit unterschiedlichen Metall- oder Ammoniumionen. Einerseits lassen sich damit weitere SBU's synthetisieren und strukturell untersuchen:

- ◆ ein CsF-haltiger Aluminophosphonat-Cluster, der sowohl „double four-ring (D4R)“- als auch „capped six-ring (C6R)“-Einheiten enthält. [42]
- ◆ ein Na-haltiges cyclisches Aluminophosphonat, das zwei zwölffatomige Ringe (S6R) besitzt. [43]

Andererseits besteht großes Interesse an Vorstufen, aus denen sich metalldotierte Materialien erzeugen lassen, welche z. B. in der Mikroelektronik Einsatz finden. [27,60] Bislang sind jedoch solche geladenen Spezies in Bezug auf ihre physikalischen und/oder katalytischen Eigenschaften noch zu wenig erforscht. Nicht zuletzt deshalb besteht auf diesem Gebiet ein großer Bedarf an geeigneten Modellsubstanzen.

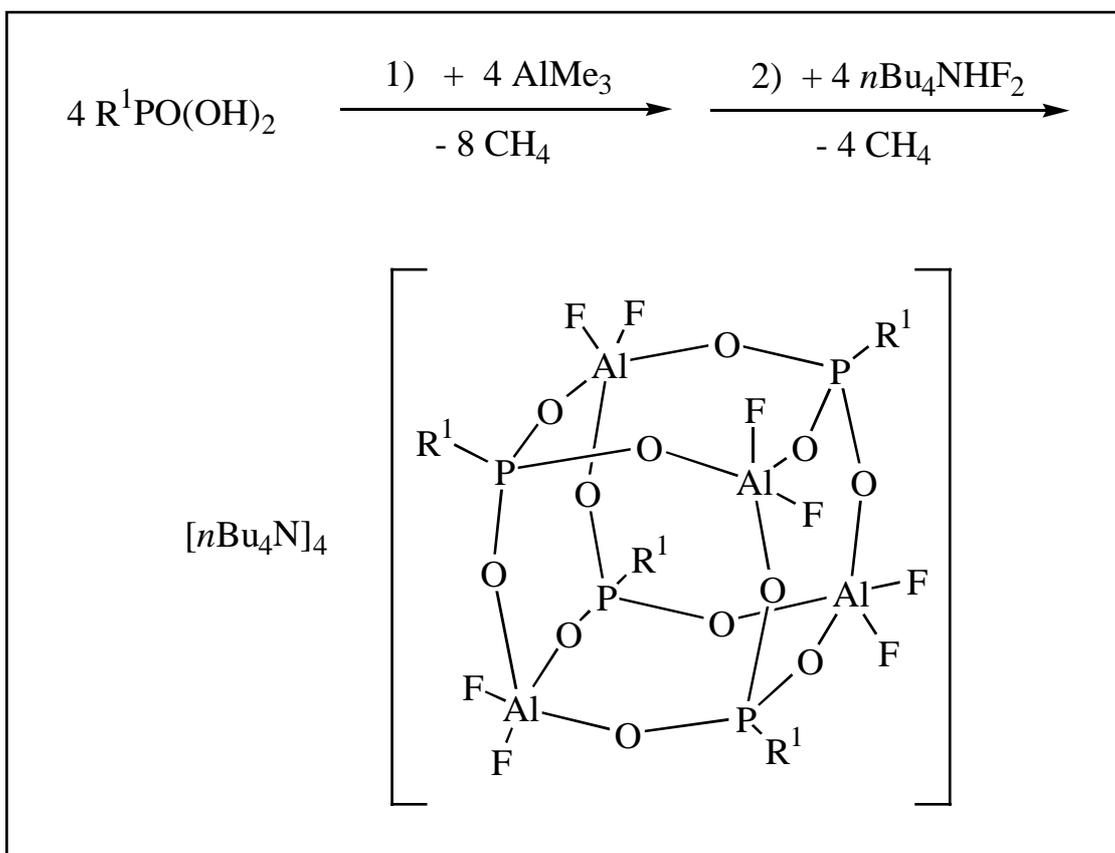
Organische Kationen (bevorzugt Ammoniumionen) sind für die Darstellung der Pentasil-Zeolithe notwendig. [1] Des Weiteren haben diese Kationen eine strukturdirigierende Wirkung, die die Größe der Poren beeinflusst. [15,24] Umsetzungen mit Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid, $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$, erscheinen vielversprechend, um die vorliegenden Phosphonate in interessante Produkte zu transformieren. Das Fluorierungsmittel liegt in Form einer Lösung vor und ist daher gut zu handhaben. Der Vorteil von TBAHF bei Synthesen liegt darin, daß sich der Alkylrest vom Aluminium in einer Gaseliminierungsreaktion abspaltet. Somit bilden sich keine störenden Nebenprodukte, und eine Rückreaktion ist ausgeschlossen.



Gleichung 2.2a: $\text{R}^1 = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, $x = 1 - 4$.

2.2.1. Umsetzungen von Aluminophosphonaten mit vier Äq. TBAHF

Von den Aluminophosphonaten sollten die Methylderivate $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$, $[\text{tBuPO}_3\text{AlMe}]_4$ und $[\text{MePO}_3\text{AlMe}]_4$ für eine einfache Eliminierungsreaktion die geeignetsten Edukte darstellen. Diese drei *in situ* hergestellten Verbindungen wurden mit jeweils vier Äquivalenten Hydrogendifluorid umgesetzt. Nach Methanabspaltung wurde ein Molekül mit cubischer Struktur erwartet, welches vier negative Ladungen trägt, die von vier Tetra-*n*-butylammoniumkationen kompensiert werden. (Gleichung 2.2.1a)



Gleichung 2.2.1a: $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{tBu}, \text{Me}$.

2.2.1.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**4**)

Aus dem bei der Aufarbeitung erhaltenen Öl kristallisierte **4** in Form von farblosen quaderförmigen Kristallen aus, die sich bei Erreichen des Schmelzpunktes (177 °C) zersetzen. Die Bereiche des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums, die vorher am Aluminium gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden konnten, zeigen nun keine Signale mehr. Somit kann eine vollständige Substitution durch Fluoridionen angenommen werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta -18.3$ ppm relativ zum Standard C_6F_6 . Allerdings sind in den Heterokern-NMR-Spektren entweder stark verbreiterte Resonanzen zu sehen, oder es treten neben den Hauptsignalen noch weitere, intensitätsschwächere Signale auf, als für das symmetrisch substituierte Molekül zu erwarten wären (Kapitel 2.2.1.7.). Daher liegt die Vermutung nahe, daß in Lösung nicht nur die im Festkörper gefundene Struktur vorliegt sondern eine Anzahl verschiedener Spezies. Dies wird scheinbar durch die Verwendung von Deutero-Acetonitril, einem stark koordinierenden Lösungsmittel, begünstigt. Entstehen bei einer Ringöffnungsreaktion Monomere, deren Aluminiumkerne durch CD_3CN -Moleküle abgesättigt werden, liegen in Lösung unterschiedliche Spezies vor, womit die kleineren Nebensignale zu erklären sind.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt außer den Resonanzen für die Phenylprotonen noch vier Signale, die dem Tetra-*n*-butylammoniumion zugeordnet werden können. Das am weitesten im Tieffeld liegende Multipllett (3.08 ppm) entspricht den Protonen der in der α -Position zum Stickstoffatom stehenden CH_2 -Gruppen. Die H-Atome der übrigen beiden Methylengruppen treten bei $\delta 1.58$ und 1.32 ppm in Resonanz; bei $\delta 0.93$ ppm ist das Tripllett für die der CH_3 -Gruppen zu sehen. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen die Signale teilweise ein komplexeres Aufspaltungsmuster als erwartet.

Die im IR-Spektrum erscheinenden starken Banden bei 1054 und 1027 cm^{-1} lassen sich wie bei den Aluminophosphonaten in Kapitel 2.1. ν (P-O-Al)-Schwingungen zuordnen. Erwartungsgemäß liegen die Banden in **4** gegenüber denen der Ausgangsverbindung $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da das Reaktionsprodukt negative Ladungen trägt. Die Elementaranalyse bestätigte die prozentuale Zusammensetzung von **4**.

Bei der Untersuchung mittels Massenspektrometrie erwies sich wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz als einziges nur die FAB-Ionisationsmethode in Kombination mit der aprotischen Matrix 2-Nitrophenyloctylether als geeignet. Während bei anderen Verfahren nur das Kation $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ (m/z 242) identifiziert werden konnte, lassen sich hier auch Signale für anionische Fragmente erkennen:

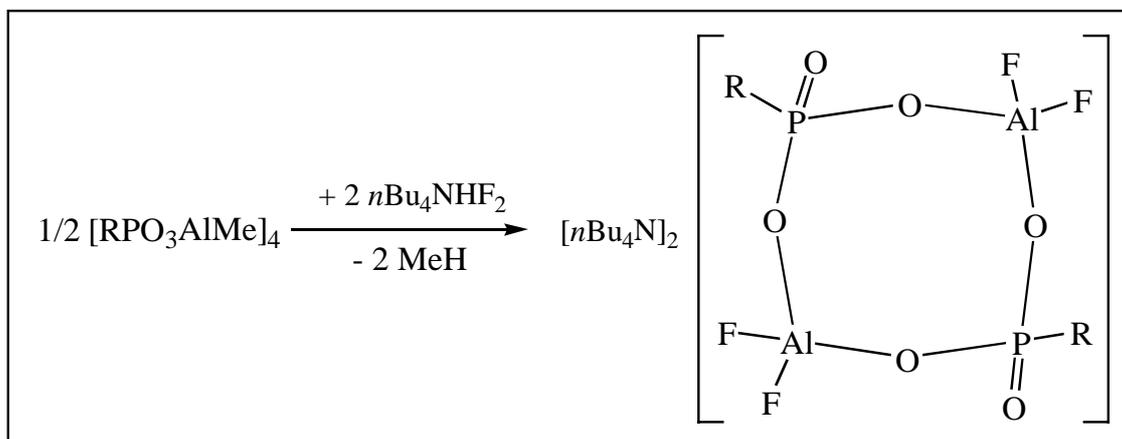
Kombination eines zweifach geladenen Anions mit einem $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation (m/z 684)

Kombination eines zweifach geladenen Anions mit einem Proton (m/z 443)

Kombination eines zweifach geladenen Anions abzüglich eines Fluoridions (m/z 423).

Die gefundenen Massen entsprechen jedoch keinem tetrameren Aggregat, sondern repräsentieren halbe Formeleinheiten.

Die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeigneten Einkristalle verifizieren, daß an allen Aluminiumkernen je zwei Fluoratome gebunden sind. Wie schon das Massenspektrum andeutete, handelt es sich nicht um ein Molekül mit cubanartigem Aufbau, sondern um einen achtgliedrigen (O-Al-O-P)₂-Ring. Die Reaktionsgleichung läßt sich dementsprechend nach Gleichung 2.2.1.1a formulieren.



Gleichung 2.2.1.1a: R = Ph (4), *t*Bu (5), Me (6).

Da aus der Reaktionsführung nicht eindeutig hervorging, ob sich ein vorhandenes Tetramer unter Ausbildung zweier ringförmiger Moleküle aufgespalten hatte oder ob sich $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ unter den Bedingungen der „Eintopfsynthese“ nie gebildet hatte,

wurde auf einem alternativen Reaktionsweg das Tetramer zunächst isoliert und erst anschließend mit Ammoniumhydrogendifluorid umgesetzt. Das dabei erhaltene Produkt lieferte jedoch die gleichen NMR- und massenspektrometrischen Daten wie **4**. Insbesondere die IR-Spektren erwiesen sich bis auf minimale Intensitätsabweichungen als identisch. Somit konnte gezeigt werden, daß sich unabhängig von der Reaktionsführung $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**4**) immer unter Spaltung des Cubangerüsts bildet.

2.2.1.2. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4**

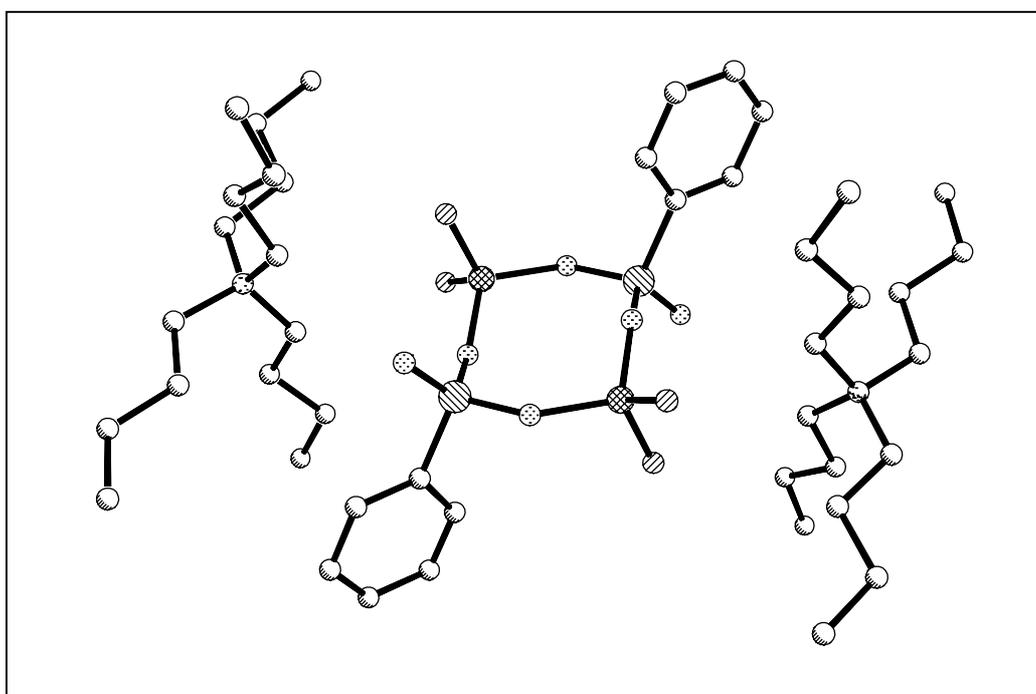


Abbildung 2.2.1.2a: Molekülstruktur von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**4**) im Kristall.

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und enthält zwei Moleküle in der Elementarzelle. Die Aluminium- und Phosphoratome haben leicht verzerrte, tetraedrische Umgebungen, wobei die Winkel am Phosphor etwas stärker vom idealen Tetraederwinkel (109°) abweichen (104 bis 115°) als die am Aluminium (107 bis 111°) (Tabelle 2.2.1.5b). Das zentrosymmetrische Molekül besteht aus einem achtgliedrigen

(O-Al-O-P)₂-Ring, der aus vier eckenverknüpften Tetraedern (2 × CPO₃ und 2 × O₂AlF₂) gebildet wird. Die Aluminium-, die Phosphor- und die endocyclischen Sauerstoffatome O (1), O (1A), O (2) und O (2A) bilden zusammen ein sesselförmiges Grundgerüst. Die Al-O-Bindungen (Tabelle 2.2.1.5a) weisen mit 172.9 und 171.5 pm im Vergleich mit strukturverwandten Ringsystemen (177 bis 181 pm) relativ kurze Abstände auf. Im Gegensatz dazu sind die gefundenen Werte für die P-O-Bindungen im Ring (153.9 und 154.1 pm) etwas länger als die bekannten (zwischen 144 und 150 pm). [34,35] Die Al-F-Bindungslängen von 164.5 bzw. 167.2 pm entsprechen weitgehend den Werten für terminale Al-F-Bindungen (165 - 168 pm). [54,61-63]

Die beiden Kationen befinden sich an zwei gegenüberliegenden Seiten des Ringes und wechselwirken schwach mit den Al-Atomen (N-Al-Abstand 465 pm) (Abbildung 2.2.1.2a). Durch die alternierende Anordnung der Ionen im Kristall bilden die Kationen kanalartige Systeme, in die die Anionen eingelagert sind (Abbildung 2.2.1.2b).

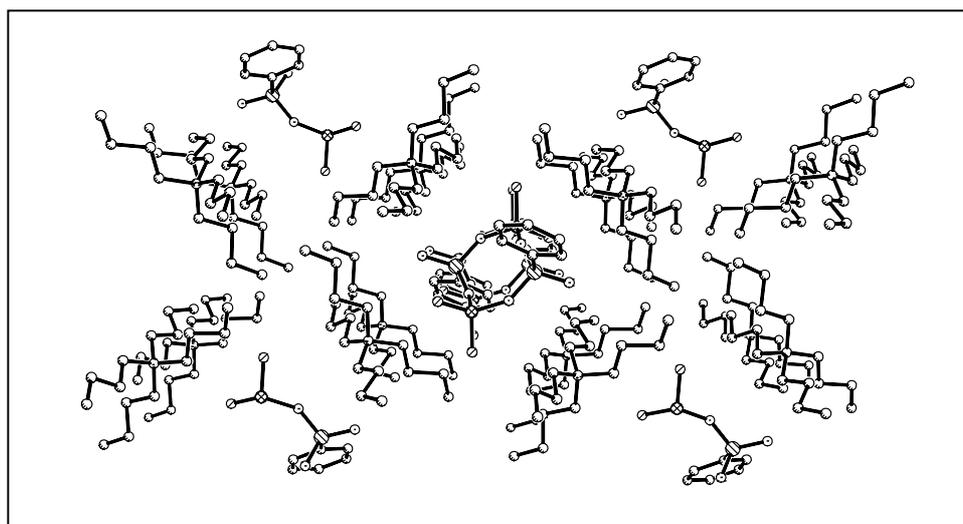


Abbildung 2.2.1.2b: Anordnung der Ionen von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**4**) im Kristall. Die Positionen weiterer Anionen sind aus Gründen der Übersicht nur durch halbe Ringmoleküle wiedergegeben.

2.2.1.3. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[t\text{BuPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**5**)

Von *t*-Butylphosphonsäure ausgehend konnte in zwei Reaktionsschritten durch Methaneliminierung analog Gleichung 2.2.1.1a das fluoridierte Produkt **5** in guter Ausbeute erhalten werden. Die farblosen, hexagonalen Kristalle schmelzen bei 206 °C, wobei sie sich unter Blasenbildung zersetzen.

Wegen der Breite der Multipletts ist im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Phenylderivates **4** nicht zu erkennen, daß in Lösung mehrere Verbindungen vorliegen (Kapitel 2.2.1.1.). Bei Verbindung **5** befindet sich neben dem Hauptsignal der Protonen für die *t*Bu-Gruppe (Dublett mit $^3J(\text{P,H}) = 15 \text{ Hz}$) noch ein intensitätsschwächeres mit der gleichen Kopplungskonstante. In den Heterokern-NMR-Spektren treten auch hier mehrere oder verbreiterte Resonanzen auf.

Die im FAB-Massenspektrum gefundenen Werte sind ebenfalls einem dimeren Reaktionsprodukt statt einem tetrameren zuzuordnen. Mit einer Intensität von 55 % zeigt das kationische Teilspektrum den Molekülionenpeak von **5** zuzüglich eines weiteren $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions bei m/z 1128 mit korrekter Isotopenverteilung. Die bei der Elementaranalyse ermittelte prozentuale Zusammensetzung stimmt mit der berechneten gut überein.

2.2.1.4. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **5**

Verbindung **5** kristallisiert aus THF monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Jeweils zwei (CPO_3) - und zwei (O_2AlF_2) -Tetraeder sind alternierend miteinander verbunden (Abbildung 2.2.1.4a) und bilden einen sesselförmigen, achtgliedrigen $(\text{O-Al-O-P})_2$ -Ring. Sowohl am Phosphor- als auch am Aluminiumatom liegen verzerrte, tetraedrische Umgebungen vor. Die gefundenen Winkel weichen allerdings nur geringfügig von dem Wert für einen idealen Tetraeder (109°) ab (Tabelle 2.2.1.5b).

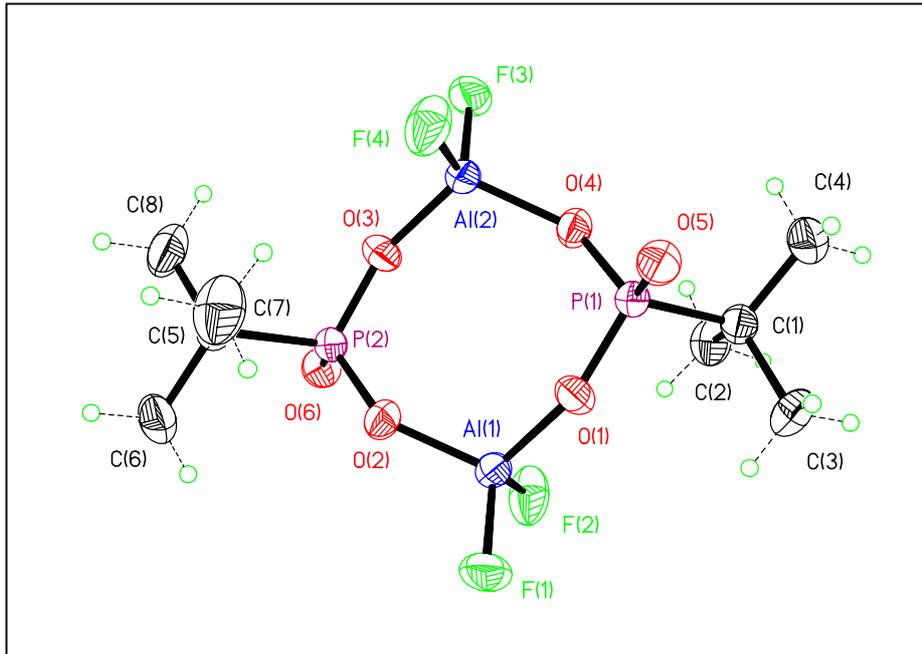


Abbildung 2.2.1.4a: Molekulare Struktur des anionischen Teils von **5** im Kristall.

Das Molekül weist nur eine pseudo-Zentrosymmetrie auf. Die Abstände von Al (1) zu den beiden Fluoratomen liegen nahe beieinander (166.4 bzw. 166.9 pm), die an Al (2) zeigen größere Differenzen: 165.9 bzw. 167.2 pm. Insgesamt entsprechen die Al-F-Abstände denen in **4**. Die Al-O-Abstände betragen im Mittel 173.3 pm. Verglichen mit anderen AlO_2P -Ringsystemen sind sie damit um ca. 6 pm kürzer. [34,35] Für die P-O-Bindungslängen im Ring wurden Werte von etwa 155 pm gefunden. Im Gegensatz zu den terminalen mit Doppelbindungscharakter sind sie rund 7 pm länger (Tabelle 2.2.1.5a).

Die interionischen Abstände zwischen den Aluminium- und den Stickstoffatomen unterscheiden sich um 4 pm und tragen so zu dem unregelmäßigen Erscheinungsbild der Substanz im Kristall bei.

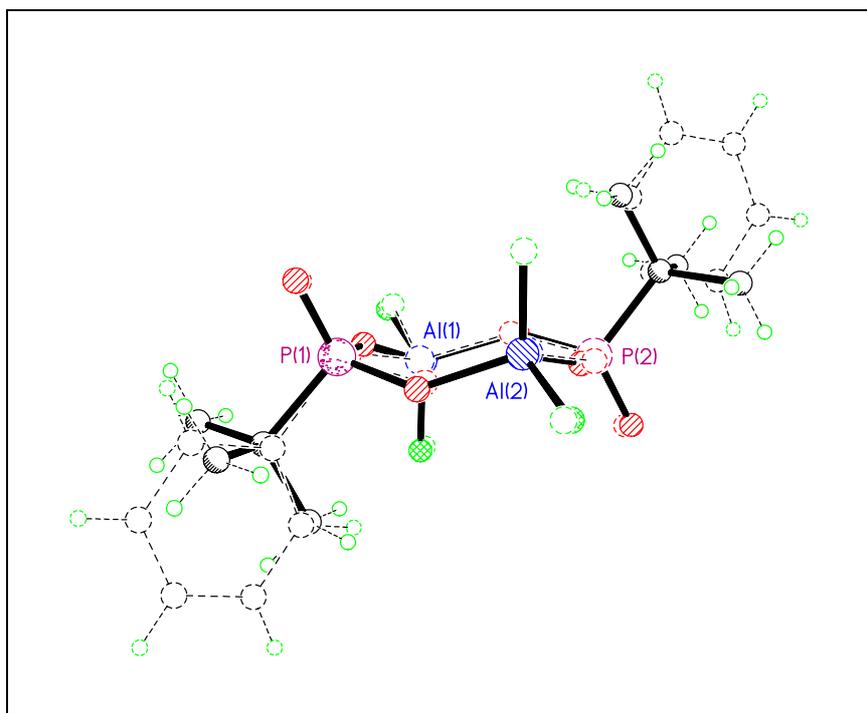
2.2.1.5. Vergleich der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5**

Abbildung 2.2.1.5a: Projektion des anionischen Teils von Verbindung **4** (gestrichelt) und **5** (durchgezogen) übereinander.

Die Phenylverbindung **4** und das *t*-Butylderivat **5** weisen das gleiche Kristallsystem auf und stimmen auch in der Raumgruppe überein. Allerdings enthält **4** zwei und **5** vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Größe der Zellvolumina verdoppelt sich dabei jedoch nicht ganz. Bei annähernd gleich großen Substituenten verliert **5** die exakte Zentrosymmetrie, was in einem verzerrten Molekülgerüst resultiert.

Beiden Strukturen liegen CPO_3^- - und O_2AlF_2 -Tetraeder zugrunde, die durch Eckenverknüpfungen die SBU S4R bilden (Abbildungen 1.1a und 1.1b). Die Neigungswinkel, die den zentralen $(\text{O-Al-O-P})_2$ -Ringen Sesselkonformation verleihen, unterscheiden sich kaum (Abbildung 2.2.1.5a). Im Gegensatz dazu gibt es erhebliche Differenzen bei den Winkeln, die die lichte Weite der Ringe ausmachen, wie bei der Überlagerung der beiden Anionen mit der Blickrichtung auf die Ringebene zu erkennen ist (Abbildung 2.2.1.5b). Während sie sich bei dem Phenylderivat nur um 7° unterscheiden, weichen sie bei Verbindung **5** um über 17° voneinander ab (Tabelle 2.2.1.5b).

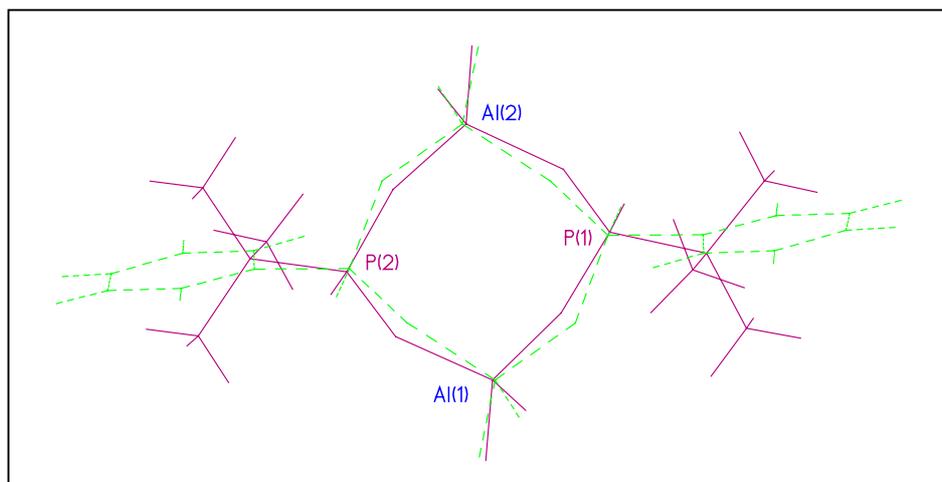


Abbildung 2.2.1.5b: Projektion des anionischen Teils von Verbindung **4** (gestrichelt) und **5** (durchgezogen) übereinander; Blickrichtung auf die bestmögliche Ringebene.

Die zentralen Anionen von **4** und **5** werden an zwei gegenüberliegenden Seiten von je zwei $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen eingerahmt. Die Abstände der Al- und N-Atome zueinander sind vergleichbar, ca. 470 pm. Die Entfernungen sind im *t*-Butylderivat jedoch nicht gleich groß. Daher finden sich bei **5** keine röhrenförmigen Anordnungen, wie es bei dem symmetrischen Aufbau von **4** der Fall ist (Abbildung 2.2.1.2b).

Verbindung 4	Verbindung 5	
Al (1) - F (1) 167.2 (3)	Al (1) - F (1) 166.4 (2)	Al (2) - F (3) 167.2 (2)
Al (1) - F (2) 164.5 (3)	Al (1) - F (2) 166.9 (2)	Al (2) - F (4) 165.9 (2)
P (1) - O (1) 153.9 (2)	P (1) - O (1) 154.5 (2)	P (2) - O (1) 154.7 (2)
P (1) - O (2) 154.1 (2)	P (1) - O (4) 155.6 (2)	P (2) - O (4) 154.7 (2)
P (1) - O (3) 147.4 (2)	P (1) - O (5) 148.2 (2)	P (2) - O (6) 147.8 (2)
Al (1) - O (1) 172.9 (2)	Al (1) - O (1) 172.9 (2)	Al (2) - O (3) 172.3 (2)
Al (1) - O (2A) 171.5 (2)	Al (1) - O (2) 173.4 (2)	Al (2) - O (4) 174.6 (2)
P (1) - C (1) 179.6 (3)	P (1) - C (1) 182.2 (3)	P (2) - C (5) 182.2 (3)
Al (1) - N (1) 465.0 (4)	Al (1) - N (1) 470.0 (4)	Al (2) - N (2) 474.0 (4)

Tabelle 2.2.1.5a: Bindungslängen [pm] der Verbindungen **4** und **5**.

Verbindung 4		Verbindung 5	
P (1) - O (1) - Al (1)	141.8 (1)	P (1) - O (1) - Al (1)	153.0 (1)
		P (2) - O (3) - Al (2)	155.3 (1)
P (1) - O (2) - Al (1A)	149.0 (2)	P (1) - O (4) - Al (2)	138.2 (1)
		P (2) - O (2) - Al (1)	142.3 (1)
O (1) - P (1) - O (2)	107.2 (1)	O (1) - P (1) - O (4)	107.3 (1)
		O (2) - P (2) - O (3)	107.7 (1)
O (2A) - Al (1) - O (1)	111.1 (1)	O (1) - Al (1) - O (2)	111.1 (1)
		O (3) - Al (2) - O (4)	112.0 (1)
F (2) - Al (1) - F (1)	108.2 (2)	F (1) - Al (1) - F (2)	109.2 (1)
		F (3) - Al (2) - F (4)	109.1 (1)
O (2) - P (1) - O (3)	115.1 (1)	O (4) - P (1) - O (5)	114.1 (1)
		O (2) - P (2) - O (6)	113.8 (1)
O (1) - P (1) - O (3)	113.4 (1)	O (1) - P (1) - O (5)	112.7 (1)
		O (3) - P (2) - O (6)	112.6 (1)

Tabelle 2.2.1.5b: Bindungswinkel [°] der Verbindungen **4** und **5**.

2.2.1.6. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{MePO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**6**)

Verbindung **6** wurde entsprechend dem Phenylanalogon **4** dargestellt. Die nach mehrwöchigem Stehen erhaltene farblose Substanz schmilzt bei 98 °C unter Bildung von Gasblasen. Die bislang erhaltenen Kristalle waren für eine röntgenographische Untersuchung ungeeignet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die üblichen Signale der Protonen des $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations. Für die der Methylgruppe am Phosphoratom sind zwei Dubletts bei 1 ppm mit unterschiedlichen Intensitäten aber gleicher Kopplungskonstante ($^2J = 17.2$ Hz) zu sehen. Diese Resonanzen und eine ähnliche Beschaffenheit der Heterokern-NMR-Signale wie bei den Phenyl- und *t*-Butylverbindungen **4** und **5** zeigen, daß auch für das Methylderivat in Lösung eine komplexere Anordnung vorliegen muß.

Die in den FAB-Massenspektren auftretenden Peaks lassen einen vergleichbaren ringförmigen Aufbau vermuten, wie er bei **4** und **5** gefunden wurde. Im positiven Teil ist der Molekülionenpeak zuzüglich eines Tetra-*n*-butylammoniumions bei m/z 1044 zu sehen; im negativen tritt sowohl ein Signal für das Fragment [Anion + H⁺] (m/z 319) als auch für die Kombination [(Kation · Anion)⁻] bei m/z 560 auf. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte stehen in Einklang mit den berechneten Daten.

2.2.1.7. Vergleich von NMR- und IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **4**, **5** und **6**

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F-NMR})$	$\delta(^{27}\text{Al-NMR})$	$\delta(^{31}\text{P-NMR})$	$\nu(\text{P-O-Al})$
4	-18.3 ppm	47.4 ppm	-2.3 ppm	1054, 1027
5	-17.5 ppm	46.8 ppm	15.2 ppm	1050, 1031
6	-21.5 ppm	48.0 ppm	7.6 ppm	1060, 1032

Tabelle 2.2.1.7a: Heterokern-NMR- und IR-spektroskopische Daten der Verbindungen **4**, **5** und **6**. Angegeben sind die Hauptsignale in CD₃CN. Die IR-Frequenzen haben die Einheit [cm⁻¹].

Die Fluorkerne der O₂AlF₂-Gruppen von **4**, **5** und **6** verursachen in CD₃CN Signale mit chemischen Verschiebungen zwischen -17.5 und -21.5 ppm relativ zum Standard C₆F₆. Verglichen mit bekannten Aluminiumdifluoriden der Form RAlF₂ (R = organischer Rest) liegen diese relativ weit zu hohem Feld verschoben ($\Delta \delta > 15$ ppm). Lediglich DippN(SiMe₃)AlF₂ · THF zeigt einen ähnlich niedrigen Wert: -16 ppm (C₆D₆). [61-64]

Die im ³¹P-NMR-Spektrum sichtbaren Signale der Phenylverbindung entsprechen in Bezug auf ihre δ -Werte den Bereichen, wie sie auch schon für die Aluminophosphonate gefunden wurden. Die Phosphorkerne der Alkylderivate **5** und **6** rufen nur geringfügig weiter im Hochfeld liegende Resonanzen hervor als die in der Tabelle 2.1a angegebenen.

Daten aus ^{27}Al -NMR-Spektren organometallischer Verbindungen sind aufgrund von geringer Empfindlichkeit und Quadrupolmoment des Kerns in der Literatur nur selten erwähnt. Zuordnungen spezifischer Gruppen zu bestimmten Signalbereichen sind schwierig, da Vergleichswerte fehlen. Hier zeigen alle drei synthetisierten Verbindungen nahe beieinander liegende chemische Verschiebungen knapp unter 50 ppm, die sich somit dem O_2AlF_2 -Fragment zuordnen lassen.

Die Absorptionen im IR-Spektrum, die den P-O-Al-Gerüstschwingungen zugeordnet werden können, liegen unterhalb von 1060 cm^{-1} . Die Banden der kubischen Phosphonate liegen bei geringfügig höheren Wellenzahlen, da es sich bei ihnen um ungeladene Moleküle handelt (siehe Kapitel 2.2.1.1.).

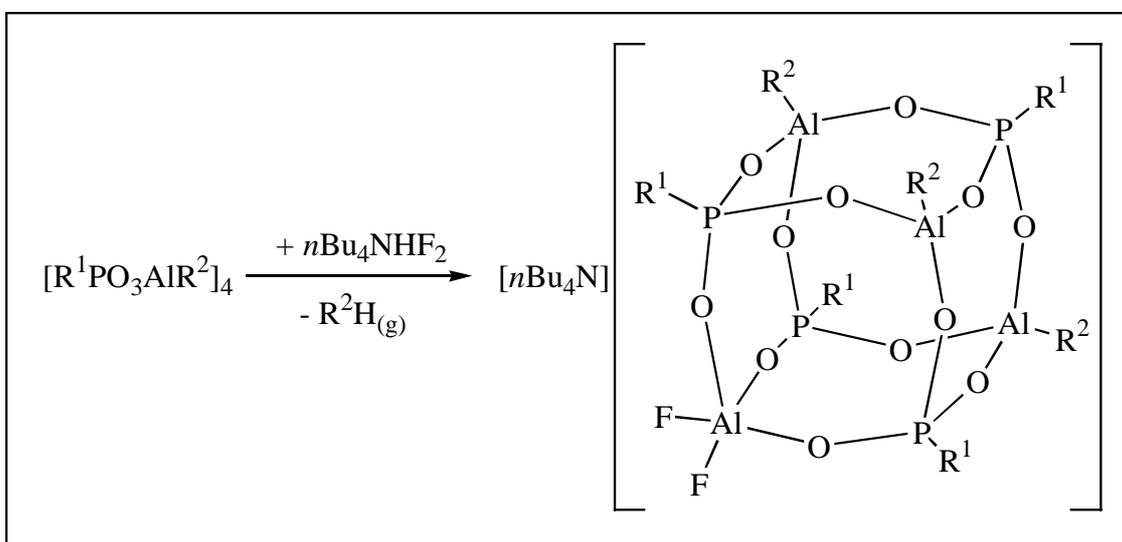
2.2.2. Reaktion von Aluminophosphonaten unter stöchiometrischen Verhältnissen mit TBAHF

Anders als bei den ionisch aufgebauten Aluminosilicaten [56] zeigen die bisherigen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, daß ein Aluminophosphonat-Cuban mit vier negativen Ladungen und fünffach koordinierten Aluminiumatomen nicht stabil ist. Das System reagiert unter Spaltung des Käfigs, woraus monocyclische, zweifach geladene Anionen resultieren.

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Umsetzungen beschrieben, bei denen versucht wurde, Moleküle mit Teilfluorierungsgraden ($x = 1, 2$ oder 3 in Gleichung 2.2a) darzustellen. Diese Experimente sollten klären, in welchem Stadium der Fluorierung das cubanartige Grundgerüst zerstört wird.

2.2.2.1. Umsetzungen mit einem Äq. TBAHF

Unter Eliminierung eines Äq. Alkan sollten sich bei der Reaktionsführung nach Gleichung 2.2.2.1a einfach geladene Anionen bilden. Ein Produkt mit der Zusammensetzung $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PhPO}_3\text{AlMe})_3(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)]$ (**7**) konnte durch Umsetzung von $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ mit einem Äq. $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ in hoher Ausbeute gewonnen werden. Die farblose mikrokristalline Substanz schmilzt unter Gasentwicklung bei 168 °C. Im ^1H -NMR-Spektrum sind außer den vier Signalen der H-Atome der *n*-Butylgruppen des Kations mehrere breite Signale für die Phenyl- (um 7.5 ppm) und für die Methylprotonen (um -1.2 ppm) im Intensitätsverhältnis 36:20:9 zu erkennen.



Gleichung 2.2.2.1a: Reaktion eines Aluminophosfonats mit einem Äq. $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$. $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**7**), $n\text{Pr}$ (**8**).

In einer analogen Reaktion von $[\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**1**) mit dem Fluorierungsreagens im Molverhältnis 1:1 konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr})_3(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)]$ (**8**) isoliert werden. Die Substanz zersetzt sich bei 220 °C. Das Integrationsverhältnis der Resonanzen der Phenyl- und *n*-Propylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum läßt auch hier auf ein tetrameres Produkt mit drei verbliebenen Alkylresten schließen.

Während bei den monocyclischen Verbindungen **4**, **5** und **6** im ^{19}F -NMR-Spektrum Resonanzen bei δ -20 ppm detektiert wurden, befinden sich die Signale von **7**

und **8** weiter im Tieffeld (Tabelle 2.2.2.1a). Die Phosphorkerne im ^{31}P -NMR-Spektrum erzeugen drei Signale zwischen δ 1.5 und -6.7 ppm mit den geschätzten Intensitäten 1:2:1. Sie liegen mit dieser chemischen Verschiebung im für Phenylphosphonsäurederivate beobachteten Bereich (Tabelle 2.1a). Für die Aluminiumkerne sind jeweils Signale bei δ 50 ppm zu sehen, die dem fluorierten Aluminiumatom zugeordnet werden können (Kapitel 2.2.1.7.). Die methylierten Al-Atome treten weiter im Hochfeld in Resonanz (um δ -15 ppm).

Die Ionisationsmethode FAB, die sich bei den Verbindungen **4**, **5** und **6** bewährt hatte, ergab in den vorliegenden Fällen keine interpretierbaren Ergebnisse. Mittels Elektro-Spray-Ionisation konnten Signale detektiert werden, die dem $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation (m/z 242) und den Fragmenten (Anion – Alkyl – AlF_2) bei m/z 735 (**7**) bzw. m/z 791 (**8**) entsprechen.

Das Auftreten von jeweils drei Signalen sowohl im ^{27}Al - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum steht jedoch nicht in Einklang mit dem erwarteten kubischen Grundgerüst, in dem jeweils drei der Aluminium- und Phosphorkerne chemisch äquivalent sein sollten. In einem ringförmigen Molekül läge eine höhere Symmetrie vor, was zu einfacheren Spektren mit weniger Signalen oder aus den Resonanzen herausragenden Hauptsignalen führen würde, so daß solche Reaktionsprodukte ebenfalls ausgeschlossen werden können.

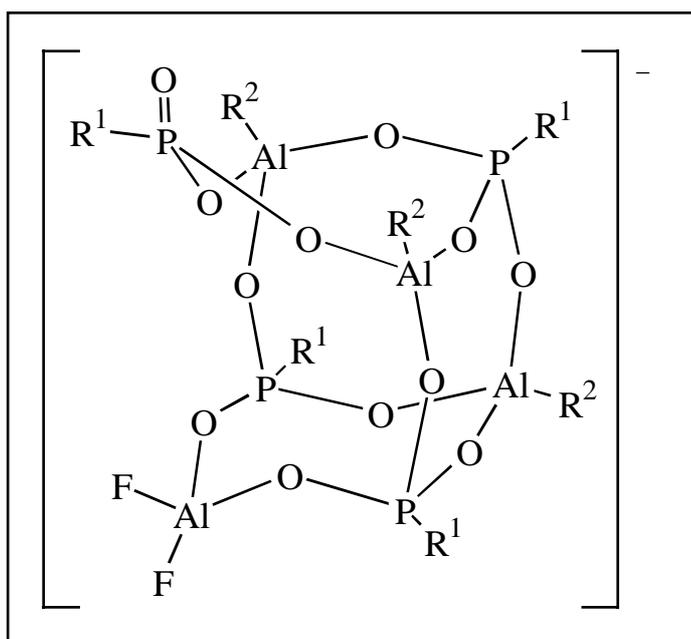


Abbildung 2.2.2.1a:

Vermutetes Reaktionsprodukt aus einer Umsetzung eines Aluminophosphonates mit einem Äq. TBAHF.

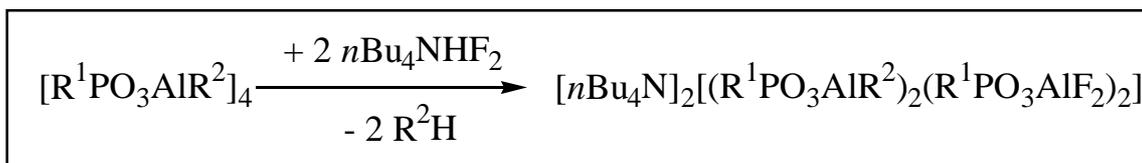
Die geschätzten Intensitäten im ^{27}Al -NMR-Spektrum betragen 1:1:2. Damit lässt sich das am weitesten hochfeldverschobene Signal den Aluminiumkernen in Nachbarschaft zu dem zweifachgebundenen Phosphonsäurerest zuordnen (Tabelle 2.2.2.1a). Das IR-Spektrum zeigt Absorptionsbanden um 1225 cm^{-1} , die im Bereich von P=O-Schwingungen liegen. Anhand dieser Daten kann es sich bei den erhaltenen Verbindungen **7** und **8** nur um Moleküle handeln, denen eine teilweise geöffnete Cubanstruktur, wie sie in Abbildung 2.2.2.1a dargestellt wird, zugrunde liegt.

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F-NMR})$	$\delta(^{27}\text{Al-NMR})$	$\delta(^{31}\text{P-NMR})$	$\nu(\text{P-O-Al})$
7	-0.2	50, -12, -18	1.5, -4.4, -6.7	1067, 1024
8	-2	49, -11, -17	1.5, -3.0, -6.5	1061, 1022

Tabelle 2.2.2.1a: Heterokern-NMR- (in CD_3CN) [ppm] und IR-spektroskopische [cm^{-1}] Daten der Verbindungen **7** und **8**.

2.2.2.2. Umsetzungen mit zwei Äq. TBAHF

Von den Verbindungen **7** und **8** konnten keine Einkristalle für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Ein endgültiger Strukturbeweis steht noch aus. Im folgenden sollte daher versucht werden, zwei Aluminiumatome zu fluorieren, um weitere Erkenntnisse über mögliche Zwischenprodukte zu erhalten, die bei der Aufspaltung der tetrameren zu einer ringförmigen Struktur auftreten.



Gleichung 2.2.2.2a: $\text{R}^1 = \text{Ph}$ und $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**9**), $\text{R}^1 = t\text{Bu}$ und $\text{R}^2 = n\text{Pr}$ (**10**).

$[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ und $[t\text{BuPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**2**) wurden wie in Gleichung 2.2.2.2a gezeigt jeweils mit zwei Äq. TBAHF zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Gasentwicklung konnte man die beiden mikrokristallinen, farblosen Produkte **9** und **10** in guten Ausbeuten erhalten.

Die Protonenresonanz-Spektren zeigen in beiden Fällen für die H-Atome der organischen Reste an den P- und Al-Atomen Intensitäten, die einer 50-prozentigen

Fluorierung eines vormalig tetrameren Phosphonates entsprechen. Das jeweilige Signal in den ^{19}F -NMR-Spektren liegt mit $\delta -3$ bzw. -5 ppm weiter im Hochfeld als die Resonanzen der Verbindungen **7** und **8**. Sie sind damit noch nicht so weit hochfeldverschoben wie die Signale von **4**, **5** und **6** (um $\delta -20$ ppm). Die fluorierten Aluminiumkerne treten in beiden Fällen bei $\delta 47$ ppm in Resonanz, während die alkylierten analog den Ausgangsverbindungen chemische Verschiebungen um 0 ppm aufweisen.

Bei der Massenspektrometrie erwies sich keine Ionisationsmethode als gut geeignet. Nur das $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation konnte mittels FAB-Verfahren identifiziert werden. Die anionischen Teilspektren lieferten lediglich zur Matrix gehörende Signale, so daß sich damit keine Aussage treffen läßt, ob es sich bei den Substanzen **9** und **10** um monocyclische Moleküle mit einer AlF_2 -Einheit und einem alkylierten Aluminiumatom oder komplexere Gerüste handelt.

Ein bedeutender Hinweis auf den Aggregationsgrad des Phosphonats ist im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen. Beide Derivate zeigen je zwei etwa gleich intensive Resonanzen:

- 1) Ein Dublett vom Dublett mit der ersten und zweiten Kopplungskonstanten 3J (P,F) = 13 Hz bzw. 10 Hz.
- 2) Ein Dodezett mit den Kopplungskonstanten 3J (P,F) = 13, 13, 8 und 3 Hz (Abbildung 2.2.2.2a).

Von vier chemisch nicht-äquivalenten F-Atomen wird das Signal theoretisch zu einem Hexadezett aufgespalten. Durch teilweise Überlagerung der Resonanzen ergäbe sich ein Dodezett, dessen vier Peaks in der Mitte doppelte Intensitäten haben (Abbildung 2.2.2.2a). Sind zwei der koppelnden Fluoratome chemisch äquivalent, könnte der Aufspaltungsgrad auch von einem Triplett herrühren.

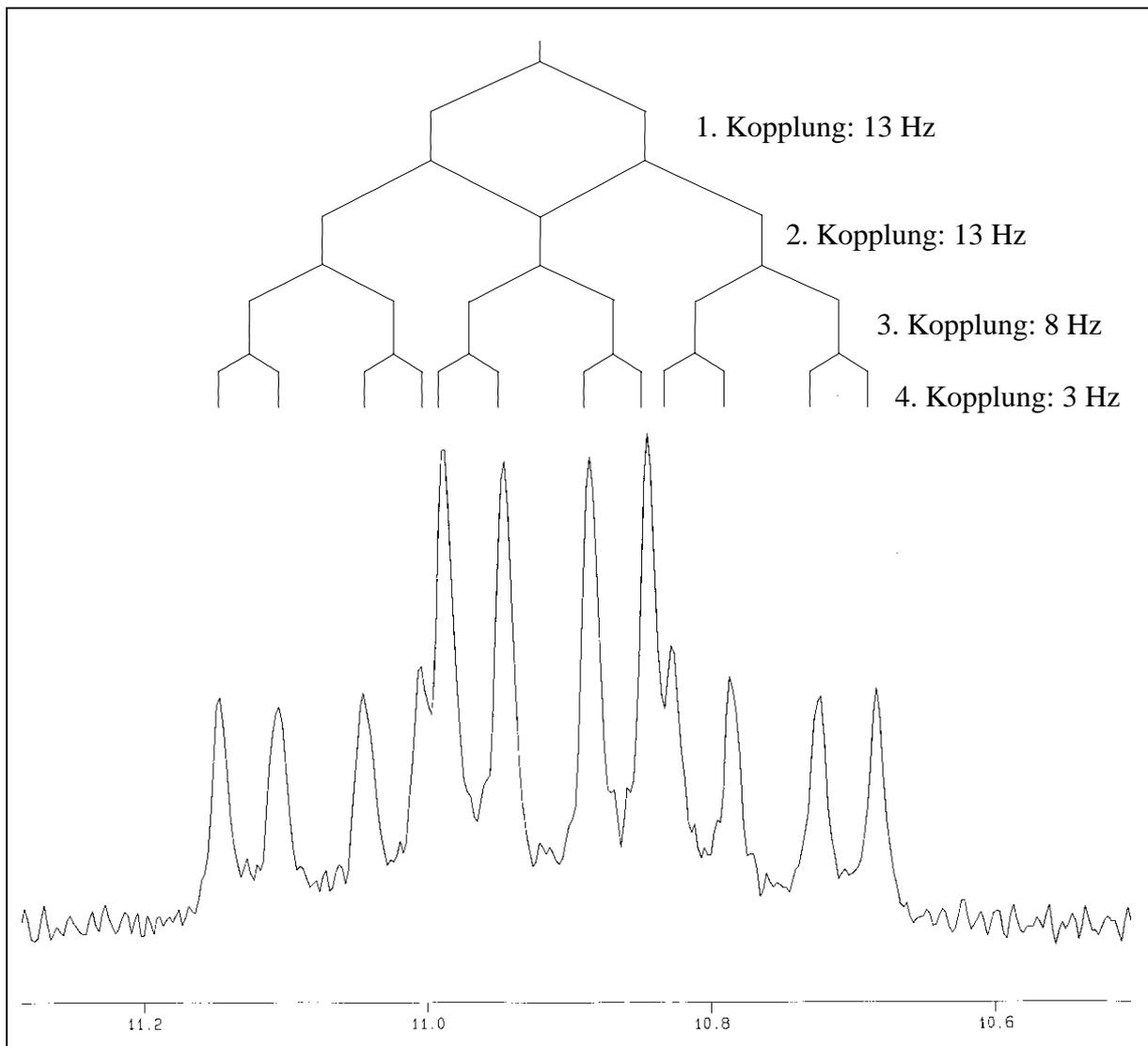


Abbildung 2.2.2.2a: Ausschnitt des gespreizten ^1H -breitbandenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums der Verbindung **9**.

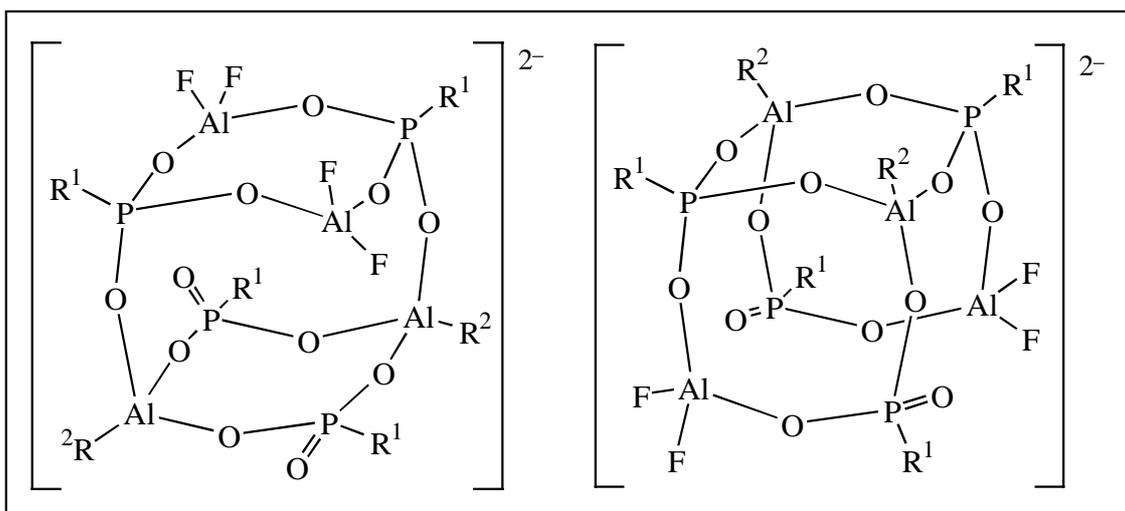


Abbildung 2.2.2.2b: Zwischenprodukte bei der Aufspaltung der cubanartigen Struktur.

In der obigen Abbildung sind kubische Grundgerüste dargestellt, bei denen in unterschiedlichen Positionen zwei Sauerstoffbrücken bereits gespalten sind. Beide Moleküle besitzen je zwei chemisch äquivalente Aluminium- und Phosphorkerne. Letztere könnten u. a. durch Raumkopplungen mit den gegenüberliegenden Fluor- atomen die komplexen Aufspaltungen der ^{31}P -NMR-Signale hervorrufen. Es wäre denkbar, daß eines der beiden abgebildeten Moleküle den Verbindungen **9** und **10** zugrunde liegt.

2.2.2.3. Umsetzungen mit drei Äq. TBAHF

Bei den Versuchen, Reaktionsprodukte zu erhalten, die dem oben beschriebenen Substitutionsmuster folgen und Phosphonate mit drei negativen Ladungen darstellen (Abbildung 2.2.2.3a), konnten keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden. Sowohl die Protonen- als auch die Heterokern-NMR-Spektren zeigen eine Vielfalt von z. T. sehr breiten Signalen, die sich nicht weiter zuordnen lassen. Die Linien in den FAB-Massenspektren erstrecken sich über einen Bereich von m/z 50 bis 2000, so daß auch keinerlei Aussagen über den Aggregationsgrad der Substanzen gemacht werden können.

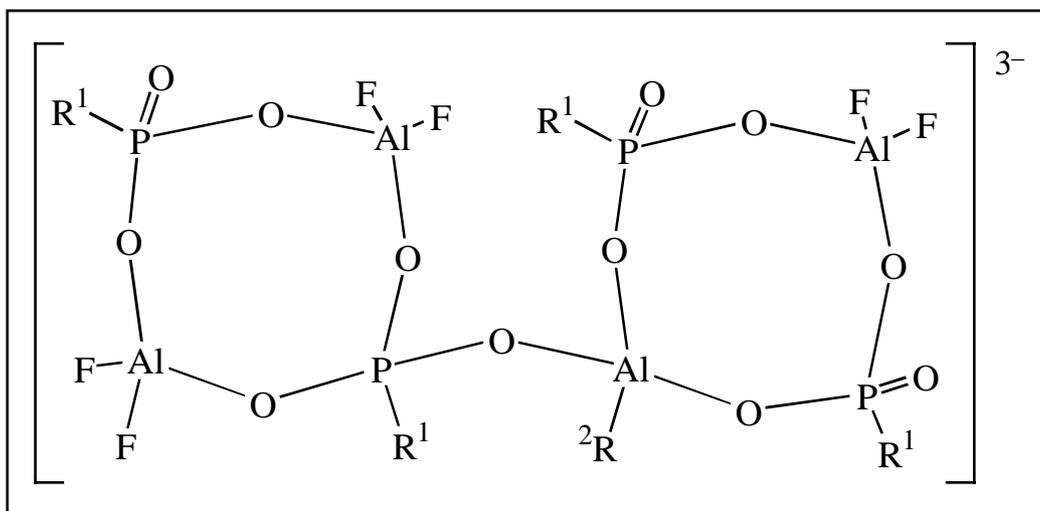


Abbildung 2.2.2.3a: Mögliches Reaktionsprodukt bei einer Umsetzung von tetrameren Aluminophosphonaten mit TBAHF im Molverhältnis 1:3.

Der bei einer Umsetzung von $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ mit drei Äq. HF_2^- erhaltene Feststoff ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum 20 Signale zwischen $\delta+14$ und -6 ppm. Fluorkerne treten außer um $\delta-20$ ppm auch bei $\delta 0, 38, 60$ (vier breite Signale) und 76 ppm in Resonanz. Letztere können nicht von Al-F-Spezies stammen, da alle bekannten Verbindungen mit terminalen Al-F-Bindungen Signale im Bereich um $\delta 0$ ppm relativ zum Standard C_6F_6 ergeben. [61-64]

Bei einer Reaktion von $[\text{MePO}_3\text{Al}i\text{Pr}]_4$ (**3**) mit TBAHF konnte in geringer Ausbeute eine Verbindung gewonnen werden, deren spektroskopische Daten mit **6** übereinstimmen.

Es ist daher anzunehmen, daß bei einem Molverhältnis 1:3 keine spezifische Umsetzung möglich ist. Vielmehr entsteht eine umfangreiche Palette an Produkten, die die verschiedenen Übergangsstadien von der cubanartigen zur ringförmigen Struktur repräsentieren.

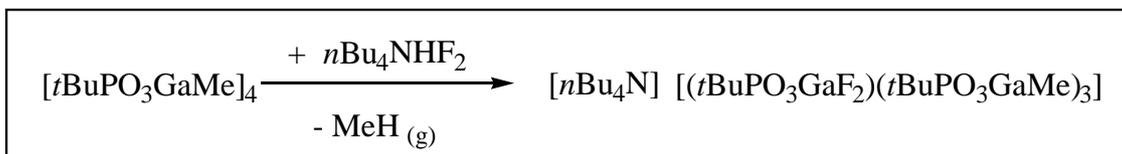
2.3. Reaktionen von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit TBAHF

Auch vom Gallium sind entsprechend seinem leichteren Homologen Aluminium neutrale Phosphonate und ionisch aufgebaute Silicate mit Cuban-Struktur bekannt. Alkalisalze von Tetraalkylgallanaten reagieren mit Phosphonsäuren der Form $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ nicht wie mit Silantriolen unter Ausbildung kubischer Grundgerüste. Aus solchen Umsetzungen resultieren vielmehr komplexere Aggregate, die aus miteinander verknüpften Gallophosphonat-Ringen bestehen. [36-38,41,45,56-59]

Die folgenden Experimente dienten der Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Gallophosphonate gegenüber dem Fluorierungsreagens TBAHF am Beispiel des $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ -Tetrameren. Es stellte sich die Frage, ob unter entsprechenden Bedingungen (Zugabe von einem oder zwei Äq. HF_2^- -Ionen) ebenfalls würfelförmige Aggregate wie bei den Verbindungen **7** bis **10** entstehen.

2.3.1. Umsetzung von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit einem Äq. TBAHF

Entsprechend Gleichung 2.3.1a wurde bei dieser Reaktionsführung eine Verbindung mit einem zweifach fluorierten Galliumatom und drei noch alkylierten Ga-Atomen analog den Aluminiumderivaten **7** und **8** erwartet.



Gleichung 2.3.1a: Reaktion von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit einem Äq. TBAHF unter Beibehaltung des kubischen Grundgerüsts.

2.3.1.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(t\text{BuPO}_2(\text{OH}))_3\text{GaMe}]$ (**11**)

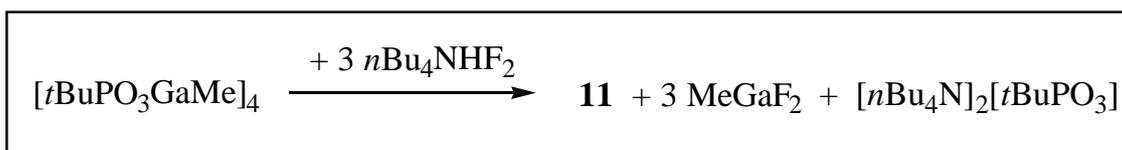
Die aus der Reaktionslösung isolierten farblosen, säulenförmigen Kristalle zersetzen sich bei einer Temperatur von 209 °C unter Gasentwicklung. Sowohl im positiven CI-Massen- als auch im ^1H -NMR-Spektrum konnte das Tetra-*n*-butylammoniumion als Bestandteil von **11** identifiziert werden. Die Protonen der *t*-Butylreste treten als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(\text{P},\text{H}) = 15.7$ Hz bei δ 1.03 ppm in Resonanz. Das von den Methylprotonen des GaCH_3 -Restes erzeugte Signal hat im Vergleich zu dem der *t*-Butylprotonen eine relative Intensität von 1:9. Eine etwa

gleich schwache Resonanz ist im Offset bei 13.2 ppm zu erkennen, die am Phosphor gebundenen OH-Gruppen zugeordnet werden kann.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 30.9 ppm, das darauf hinweist, daß alle Phosphorkerne chemisch äquivalent vorliegen. Der Wert der chemischen Verschiebung entspricht den Signalen von $t\text{BuPO}_3$ -Gruppen in ionisch aufgebauten Gallophosphonaten, die zwischen 26 und 33 ppm liegen. Die neutralen tetrameren Spezies zeigen Verschiebungen um 21 ppm. [36-38,45,57,58]

Das IR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu den literaturbekannten kubischen Metallophosphonaten der Elemente der 13. Gruppe und den Verbindungen **1** bis **10** nicht das typische Bandenmuster zwischen 1030 und 1090 cm^{-1} . [36-38,40,44] Für **11** ist in dieser Region nur eine sehr starke Absorption bei 1141 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1021 cm^{-1} zu sehen. Eine breite Bande bei 3165 cm^{-1} deutet auf die Anwesenheit von OH-Gruppen mit Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Somit handelt es sich bei **11** eindeutig um ein ionogen aufgebautes Molekül mit einem Gallium-Phosphor-Verhältnis, das mittels Elementaranalyse zu 1:3 bestimmt wurde. Allerdings konnte Fluor weder elementaranalytisch noch ^{19}F -NMR-spektroskopisch in der Verbindung nachgewiesen werden. Der während der Aufarbeitung abfiltrierte schwerlösliche Niederschlag besteht wahrscheinlich aus Methylgalliumdifluorid und einem Ammoniumphosphonat, so daß sich die Reaktionsgleichung folgendermaßen formulieren läßt:



Gleichung 2.3.1.1a: Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{tBuPO}_2(\text{OH}))_3\text{GaMe}]$ (**11**).

Das tetramere Gallophosphonat reagiert laut obiger Gleichung im Molverhältnis 1:3 mit TBAHF. Bei einer erneuten Umsetzung wurden drei Äq. Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid eingesetzt. Dabei konnte **11** in guter Ausbeute synthetisiert werden.

2.3.1.2. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **11**

Das Gallophosphonat **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle befinden sich 4 Formeleinheiten. Die Struktur besteht aus einem zentralen Galliumatom, das eine verzerrt tetraedrische Umgebung besitzt. Drei Phosphonsäuregruppen binden mit jeweils einem Sauerstoffatom an das Metall. Die vierte Koordinationsstelle des Galliumatoms wird von einem Methylrest eingenommen. Die daraus resultierende negative Ladung des Aggregats wird von einem Tetra-*n*-butylammoniumion kompensiert. Das Kation ist über einer Dreiecksseite positioniert, die von zwei Phosphonsäuregruppen und dem Methylrest gebildet wird (Ga-N-Abstand: 666.2 pm). An den übrigen Sauerstoffatomen sind insgesamt drei Protonen gebunden, die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die ebenfalls leicht verzerrten Tetraeder, die die Phosphoratome umgeben, sind über je eine Ecke mit dem des Galliums verknüpft. Die P-O-Ga-Winkel betragen durchschnittlich 139.2° .

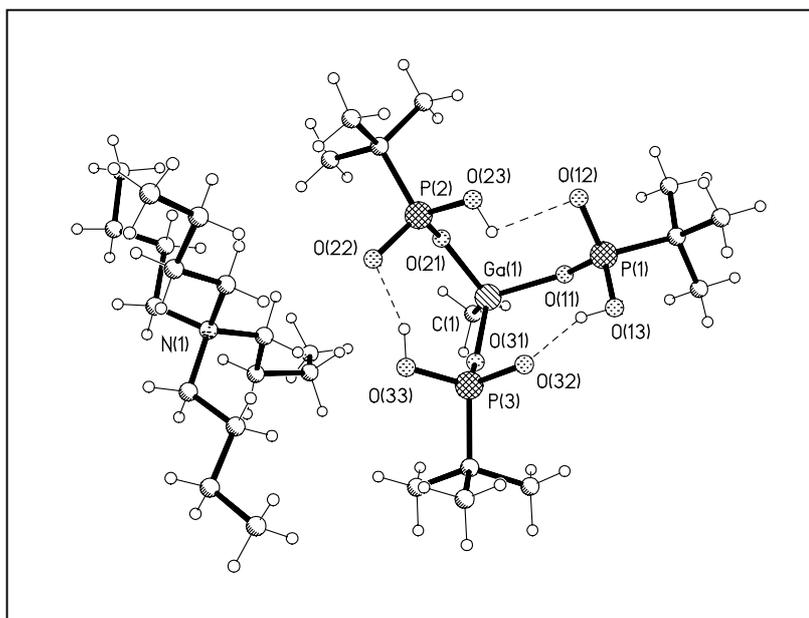


Abbildung 2.3.1.2a: Molekülstruktur von **11** im Kristall. Die OH-Protonen der Phosphonsäuregruppen sind tetraedrisch idealisiert für beste Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Ga-O-Abstände (zwischen 184.7 und 186.7 pm) von **11** sind vergleichbar mit denen des von Walawalkar *et al.* synthetisierten Lithiumsalzes [58] und des neutralen Cubans von Mason *et al.*, [45] die auch RGaO_3 -Gruppen enthalten (183 bis 189 pm). Die analog hergestellten Na- und K-Verbindungen [57] sowie ringförmige Strukturen

[65,66] enthalten nur R_2GaO_2 -Einheiten mit etwas größeren Ga-O-Bindungslängen (190 bis 195 pm). Die P-O-Abstände sind nahezu gleich (durchschnittliche Bindungslänge: 152.7 pm) und liegen im Bereich literaturbekannter Werte (148 bis 156 pm).

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ga (1) - O (31)	184.7 (4)	P (1) - O (11) - Ga (1)	135.7 (2)
Ga (1) - O (21)	185.4 (4)	P (2) - O (21) - Ga (1)	137.9 (2)
Ga (1) - O (11)	185.5 (4)	P (3) - O (31) - Ga (1)	143.8 (2)
P (1) - O (11)	153.3 (4)	O (31) - Ga (1) - C (1)	111.8 (2)
P (1) - O (12)	152.1 (5)	O (11) - Ga (1) - C (1)	113.7 (2)
P (1) - O (13)	151.9 (6)	O (21) - Ga (1) - C (1)	114.3 (2)
P (2) - O (21)	153.4 (4)		
P (2) - O (22)	152.3 (4)	O (31) - Ga (1) - O (11)	105.7 (2)
P (2) - O (23)	152.3 (4)	O (31) - Ga (1) - O (21)	105.2 (2)
P (3) - O (31)	153.5 (4)	O (21) - Ga (1) - O (11)	105.5 (2)
P (3) - O (32)	152.7 (4)		
P (3) - O (33)	152.6 (4)		
Ga (1) - N (1)	666.2 (5)		

Tabelle 2.3.1.2a: Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **11**.

2.3.2. Umsetzung von $[tBuPO_3GaMe]_4$ mit vier Äq. TBAHF

Die oben beschriebene Umsetzung des tetrameren Gallophosphonats mit drei Äq. HF_2^- -Ionen zeigte, daß unter den gegebenen Bedingungen keine fluoridierte Verbindung entsteht. Auf weitere Reaktionen mit einem Unterschluß an Fluorierungsreagenz wurde daher verzichtet.

In einer abschließenden Reaktion mit $[tBuPO_3GaMe]_4$ sollte untersucht werden, ob sich bei einer Zugabe der vierfachen Menge an HF_2^- -Ionen analog zu den Verbindungen **4** bis **6** möglicherweise doch ein ringförmiges Molekül mit vier Fluoratomen ausbildet (Gleichung 2.3.2a). Denkbar wäre auch ein fluoridiertes Monomer (Abbildung 2.3.2a), das durch Weiterreaktion von **11** erhalten werden kann.

Das IR-Spektrum enthält Absorptionen, die ebenfalls für die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung sprechen. Die Region um 1080 cm^{-1} , die für ringförmige und tetramere Strukturen von Phosphonaten zwei starke Banden aufweist, zeigt hier ein anderes Aussehen mit drei sehr intensiven Signalen bei 1151 , 1061 und 933 cm^{-1} .

Insgesamt weist **12** ähnliche spektroskopische Befunde wie **11** auf, so daß ein vergleichbarer Aufbau aus an Gallium gebundenen Phosphonsäure-Resten zu vermuten ist. Im FAB-Massenspektrum sind auch entsprechende Fragmente zu finden. Das Signal bei m/z 839 entspricht in seiner Isotopenverteilung einem Molekül mit zwei Galliumatomen, einer Methyl- und fünf *t*-Butylphosphonsäure-Gruppen.

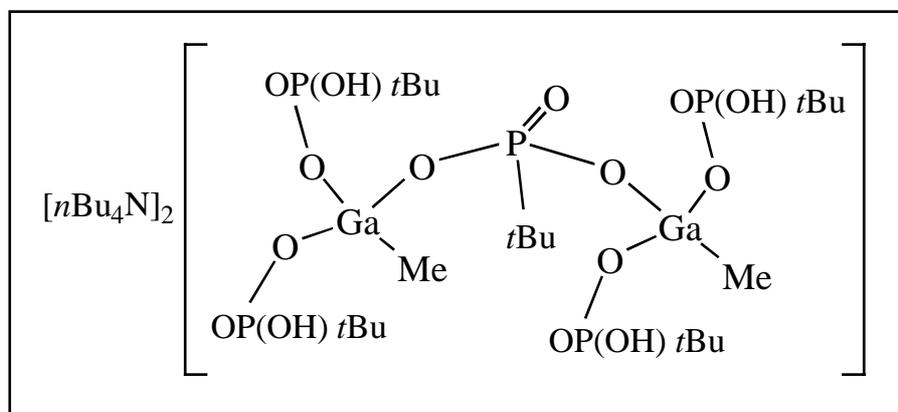


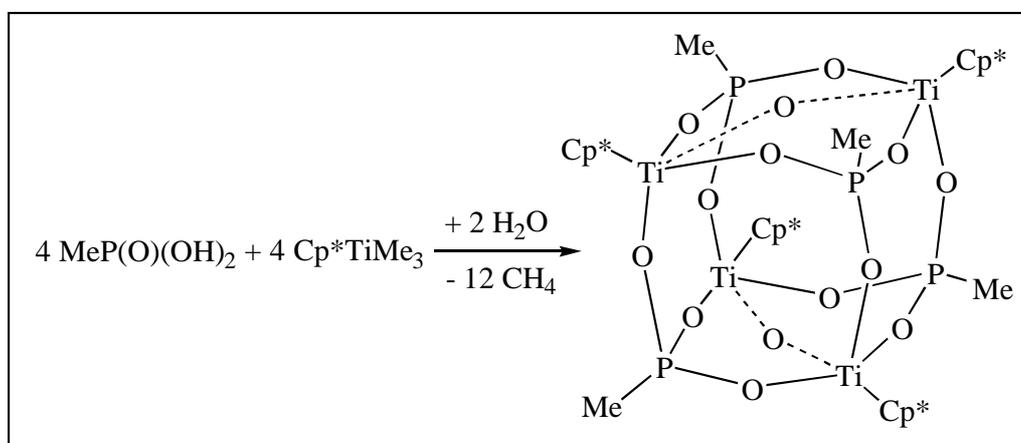
Abbildung 2.3.2.1a: Vermutetes Reaktionsprodukt aus einer Umsetzung von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit vier Äq. TBAHF.

Abbildung 2.3.2.1a zeigt eine Verbindung, deren Zusammensetzung mit den spektroskopischen Daten und auch elementaranalytischen Werten relativ gut übereinstimmt. Da bei der Umsetzung analog zu **11** hier ebenfalls ein schwerlöslicher Niederschlag auftrat, wird ein ähnlicher Reaktionsablauf vermutet.

2.4. Darstellung von Titanophosphonaten

Da die eingangs erwähnten titanhaltigen Zeolithanaloga ein katalytisches Potential besitzen, beschäftigte sich unser Arbeitskreis in den letzten Jahren intensiv damit, Modellsubstanzen für solche Titanosilicate in molekularer Form zu untersuchen. [67-71] Es lag nahe, auch aus dieser Art von Verbindungen durch einen Austausch von Si- gegen P-Atome Titanophosphonate zu entwickeln, die in organischen Solventien gut löslich sind. [72]

2.4.1. Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiO}_3\text{PMe})_4(\mu\text{-O})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}]$ (**13**)



Gleichung 2.4.1a: Reaktion von Methylphosphonsäure mit Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl zu **13**. Die Anwesenheit von Wasser läßt sich auf Spuren in der Phosphonsäure zurückführen. [58,72]

Bei der Umsetzung von Cp^*TiMe_3 mit Methylphosphonsäure nach Gleichung 2.4.1a konnte $[(\text{Cp}^*\text{TiO}_3\text{PMe})_4(\mu\text{-O})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}]$ (**13**) in Form von gelben Kristallen erhalten werden, die sich als relativ luft- und feuchtigkeitsbeständig erwiesen. Die Substanz zersetzt sich bei 270 °C ohne zu schmelzen. Die Cp^* -Substituenten machen die Verbindung in organischen Solventien gut löslich. Im Protonenresonanzspektrum sind keine Signale für H-Atome der am Titan gebundenen Methylreste mehr zu sehen. Auch fehlen IR-Absorptionsbanden im Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} . Diese Befunde deuten auf eine erfolgte Umsetzung der Reaktanden hin.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben einem scharfen Singulett, das den Wasserstoffatomen der Cp*-Reste zugehörig ist, ein Dublett für die PMe- Protonen mit einer Kopplungskonstanten von $^2J(\text{P,H}) = 17.7$ Hz bei δ 1.25 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein einziges scharfes Signal zu erkennen, das darauf schließen läßt, daß alle Phosphoratome in Lösung die gleiche chemische Umgebung haben. Die zwei starken IR-Frequenzen bei 1035 und 1018 cm^{-1} lassen sich in Analogie zu den Phosphonaten der 13. Gruppe ν (P-O-Ti)-Schwingungen zuordnen. [36,72] Im EI-Massenspektrum ist ein Signal zu sehen, das dem Fragment $[\text{M}-\text{O}]$ mit korrektem Isotopenmuster von vier Titanatomen entspricht. Die Elementaranalyse bestätigt die prozentuale Zusammensetzung von $[(\text{Cp}^*\text{TiO}_3\text{PMe})_4(\mu\text{-O})_2] \cdot (\frac{1}{2} \text{THF})$ (**13**).

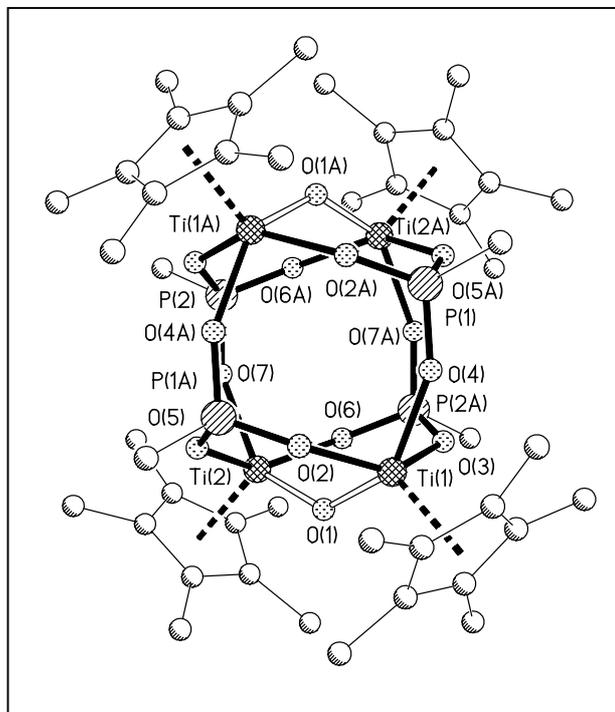
2.4.2. Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **13**

Verbindung **13** kristallisiert in der zentrosymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ und mit 16 Formeleinheiten sowie 8 THF-Molekülen in der Elementarzelle. Das Molekül besteht aus einem cubanartigen Gerüst, an dessen Eckpunkten abwechselnd Ti- und P-Atome sitzen. Zwölf Sauerstoffatome befinden sich auf den Kanten des zentralen Aggregats. Die beiden anderen verbrücken an gegenüberliegenden Flächen je zwei Titanatome, wodurch die kubische Struktur stark verzerrt wird. Die Titanatome sind jeweils fünffach koordiniert und haben eine quadratisch pyramidale Umgebung. Vier sterisch anspruchsvolle Cp*-Substituenten schirmen das $\text{Ti}_4\text{O}_{14}\text{P}_4$ -Zentrum ab (Abbildung 2.4.2a).

Jedes Phosphoratom ist von drei Sauerstoffatomen umgeben. Die P-O-Bindungslängen betragen zwischen 150.4 und 152.7 pm. Sie stimmen mit in anderen Phosphonaten ermittelten gut überein (150 bis 154 pm). [19,36-38,40,44,72] Gegenüber den Abständen in den ringförmigen Verbindungen **4** und **5** sind sie etwas kürzer, da die Bindungen hier teilweise einen Donorcharakter aufweisen. Die Abstände der Titanatome zu den verbrückenden Sauerstoffatomen O (1) bzw. O (1A) (184 pm) sind etwas kürzer als die zu denen im cubanartigen Strukturteil (mittlere Länge 199.3 pm).

Bedingt durch die überlappenden Sauerstoffatome sind die P-O-Ti-Winkel innerhalb der Würfelseiten mit den verbrückten Titanatomen mit durchschnittlich 132° wesentlich kleiner als die der offenen $\text{Ti}_2\text{O}_4\text{P}_2$ -Flächen (151 - 153°) (Tabelle 2.4.2a).

Abbildung 2.4.2a: Struktur von $[(\text{Cp}^*\text{TiO}_3\text{PMe})_4(\mu\text{-O})_2] \cdot (\frac{1}{2} \text{THF})$ (**13**) im Kristall. Zur Vereinfachung wurden die Wasserstoff-atome und die THF-Moleküle weggelassen.

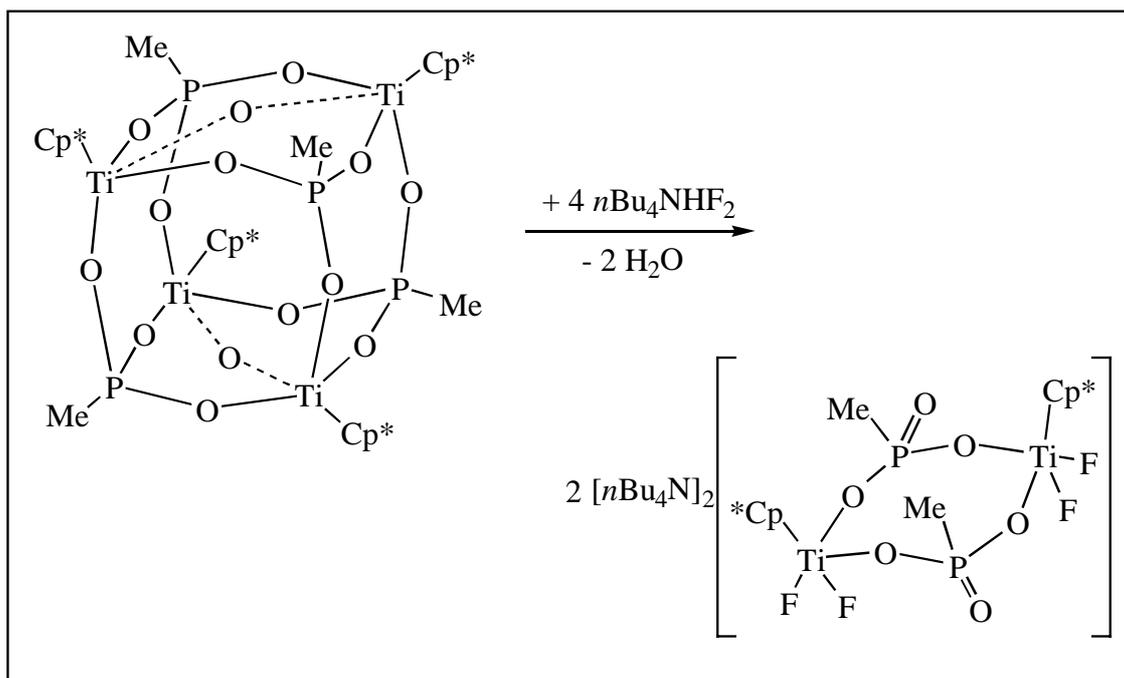


Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ti (1) - O (1)	183.5 (2)	P (1) - O (4) - Ti (1)	151.23 (14)
Ti (1) - O (2)	197.9 (2)	P (2) - O (7) - Ti (2)	152.63 (15)
Ti (1) - O (3)	199.7 (2)	P (1A) - O (5) - Ti (2)	131.59 (13)
Ti (1) - O (4)	199.9 (2)	P (1A) - O (2) - Ti (1)	132.97 (14)
Ti (2) - O (1)	184.0 (2)	P (2A) - O (3) - Ti (1)	131.31 (13)
Ti (2) - O (5)	199.4 (2)	P (2A) - O (6) - Ti (2)	132.36 (13)
Ti (2) - O (6)	198.1 (2)		
Ti (2) - O (7)	200.5 (2)		
P (1) - O (2A)	152.7 (2)	O (1) - Ti (1) - O (2)	84.53 (9)
P (1) - O (4)	150.5 (2)	O (1) - Ti (1) - O (4)	139.16 (9)
P (1) - O (5A)	152.4 (2)		
Ti (1) - Ti (2)	339.27 (9)	Ti (1) - O (1) - Ti (2)	134.76 (12)

Tabelle 2.4.2a. Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **13**.

2.5.3. Umsetzung von **13** mit TBAHF

In den vergangenen Jahren waren Organometallfluoride ein zentrales Thema intensiver Forschungen. [53-55,61-64,73] In einem abschließenden Experiment sollte untersucht werden, ob das Titanophosphonat **13** analog den Aluminiumderivaten unter Spaltung des cubanartigen Grundgerüsts mit Tetra-*n*-butylammoniumhydrogen-difluorid reagiert (Gleichung 2.4.3a).



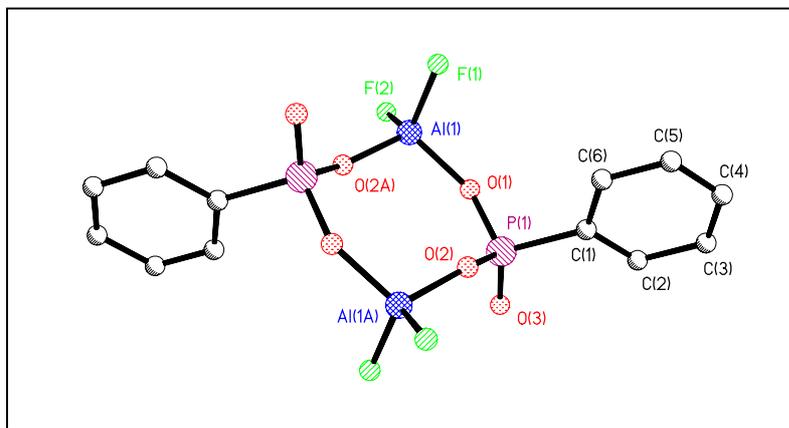
Gleichung 2.4.3a: Reaktion von **13** mit TBAHF.

Alle Versuche, **13** mit vier Äquivalenten TBAHF umzusetzen, um unter Wassereliminierung eine ähnliche Ringstruktur wie bei den Verbindungen **4** und **5** zu erhalten, ergaben als Reaktionsprodukte lediglich gelbe Öle. Die ohnehin schwachen Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich keinem definierten Produkt oder Edukten zuordnen. Auf weitere Untersuchungen wurde daher verzichtet.

3. Zusammenfassung

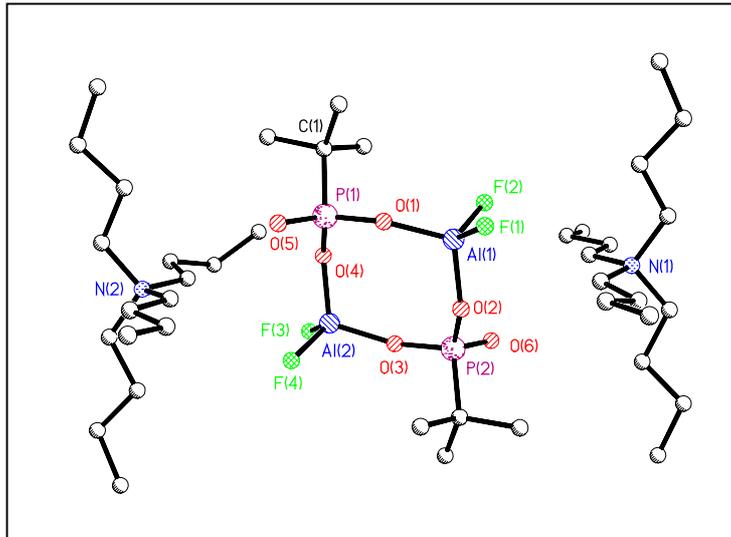
Im Rahmen dieser Arbeit sind zunächst Aluminophosphonate synthetisiert worden. Die Verbindungen $[\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**1**), $[\text{tBuPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**2**) und $[\text{MePO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**3**) konnten dann neben literaturbekannten Derivaten als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, an allen Aluminiumatomen von tetrameren Aluminophosphonaten mit Hilfe des Fluorierungsmittels Tetra-*n*-butylammoniumdifluorid zwei F-Atome einzuführen und auf diese Weise mehrfach geladene Anionen zu erhalten.



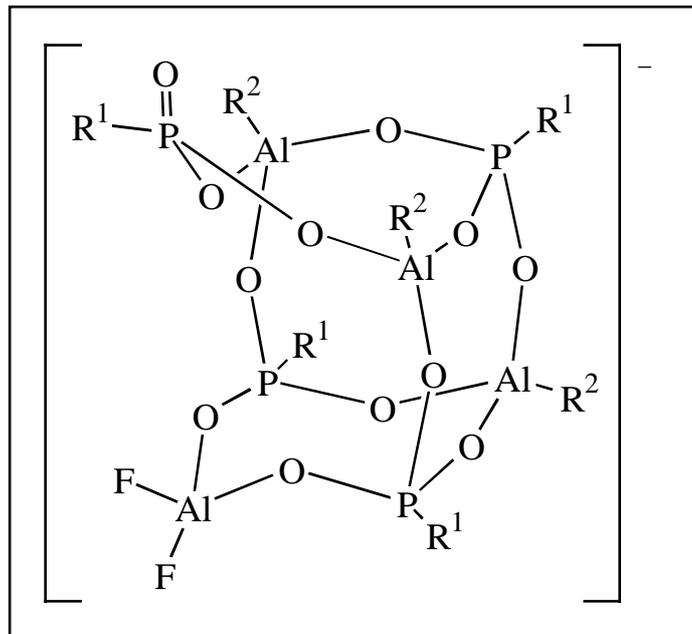
Struktur des Anions von 4 im Kristall.

Anhand der Verbindungen **4**, **5** und **6** konnte gezeigt werden, daß eine derartige Fluorierung mit Hilfe von TBAHF unter einfachen Bedingungen leicht durchgeführt werden kann. Allerdings wird bei diesen Reaktionen das kubische Grundgerüst der Aluminophosphonate zerstört. Die dabei entstehenden achtgliedrigen Ringsysteme sind erste Beispiele für lösliche Modellsubstanzen für Zeolith-Analoga, in denen O_2AlF_2 -Einheiten vorliegen. Die zweifach geladenen Anionen entsprechen der SBU S4R.



Struktur von 5 im Kristall.

Im zweiten Abschnitt konnte gezeigt werden, daß bereits bei Umsetzungen von Aluminophosphonaten mit einem Äq. TBAHF das kubische Grundgerüst aufgebrochen wird, da von Aluminiumatomen eine tetraedrische Umgebung bevorzugt wird. Die endgültigen Strukturen der dabei entstehenden einfach geladenen Difluoroaluminophosphonate **7** und **8** stehen aber noch offen.

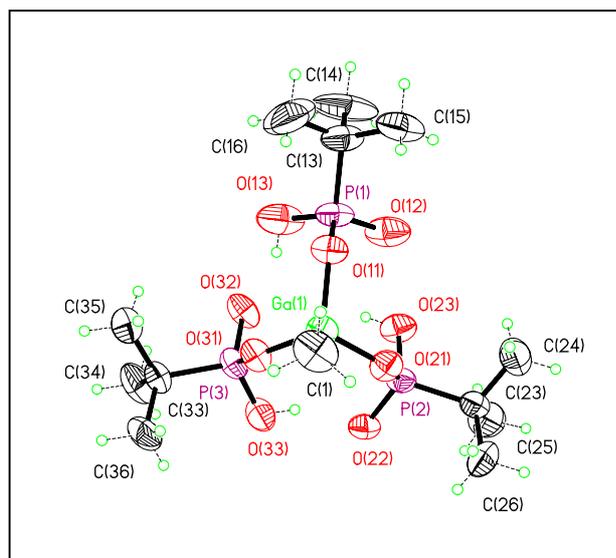


Mögliches Grundgerüst von 7 und 8.

Im Falle der zweifach geladenen Tetrafluoroaluminophosphate **9** und **10** gelang eine teilweise Aufklärung des Grundkörpers mit Hilfe von NMR-Daten. Durch das Auftreten zweier stark aufgespaltener Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte eine Ringstruktur wie bei **4** und **5** ausgeschlossen werden. Da auch von **9** und **10** keine Einkristalle für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren, ließ sich nicht genau feststellen, auf welche Art die Fluorierung fortschreitet und welches Zwischenprodukt dabei bevorzugt wird.

Bei den entsprechenden Umsetzungen mit der dreifachen Menge an Fluorierungsreagens konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden. Die NMR-Spektren zeigen eine große Vielzahl unterschiedlich starker Resonanzen. Allem Anschein nach liegen in der Reaktionslösung verschiedene Produkte vor, die Übergangsstufen beim Zerfall des cubanartigen Aufbaus zur monocyclischen Struktur repräsentieren.

Während die Elemente der 13. Gruppe bei der Darstellung der Phosphonate aus ihren Trialkylverbindungen mit Phosphonsäuren analoge Reaktionen aufweisen, verhält sich das im folgenden Abschnitt untersuchte tetramere Gallophosphonat gegenüber TBAHF völlig anders als die Derivate des leichteren Homologen Aluminium.

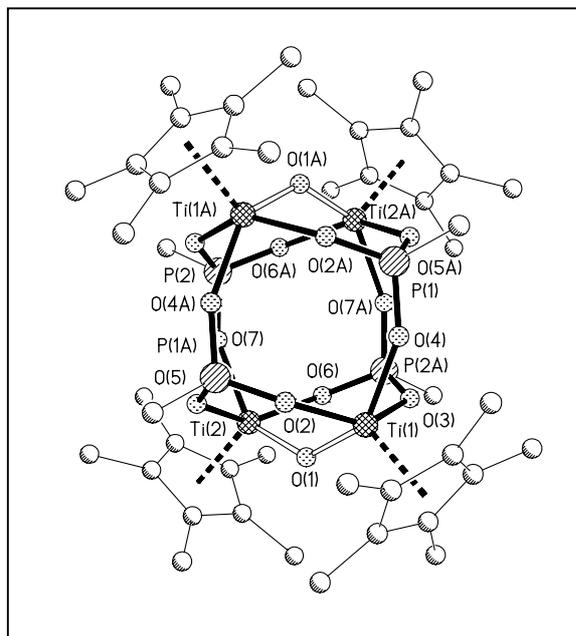


Struktur des Anions von 11.

Bei Umsetzungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen konnten keine fluorierten Phosphonate isoliert werden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte **11** und **12** stellten vielmehr ionogen aufgebaute Gallophosphonate dar, die trotz der sauren Umgebung durch die Phosphonsäurereste noch am Metall gebundene Methylgruppen besitzen.

Alle bisher bekannten Phosphonate der Elemente der 13. Gruppe bestehen aus kubischen oder ringförmigen Aggregaten. Bei **11** handelt es sich um die erste monomere Verbindung, die strukturell charakterisiert werden konnte.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurde ein Titanophosphonat synthetisiert, das eine lösliche Modellsubstanz für titanhaltige Zeolith-Analoga darstellt. Die Verbindung enthält ebenfalls ein cubanartiges Grundgerüst. Der würfelförmige Aufbau wird jedoch durch die beiden je zwei Titanatome überbrückenden Sauerstoffatome verzerrt. Versuche, auch hier mit TBAHF2 eine Fluorierung zu erreichen, führten zu keinen identifizierbaren Produkten.



Struktur von 13 ohne THF.

Das Fluorierungsreagens Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid erwies sich bei Gallo- und Titanophosphonaten als ungeeignet, F-Atome in die Moleküle einzuführen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß es sich bei Reaktionen mit Aluminophosphonaten hervorragend bewährte. Unter milden Bedingungen und nahezu quantitativ konnten in Gaseliminierungsreaktionen ionisch aufgebaute Produkte mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad gewonnen werden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Meßmethoden

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der metallorganischen Verbindungen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Dabei wurde die übliche Schlenktechnik und eine Trockenbox (MBRAUN lab master 130) unter Stickstoffatmosphäre verwendet. Als Inertgas diente vom Restsauerstoff befreiter und über P_4O_{10} getrockneter Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium oder Kalium getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert und entgast.

Schmelzpunkte wurden auf den Geräten Bühler SPA-1 und Büchi Melting Point b-540 (Schweiz) in unter Stickstoff verschlossenen Kapillaren gemessen. Die auf ersterem gemessenen Werte sind nicht korrigiert.

IR-Spektren wurden auf einem Bio-Rad Digilab FTS 7-Spektrometer aufgenommen. Die Präparate wurden als Nujolverreibung zwischen KBr-Platten untersucht. Es wurden nur sehr starke, starke und charakteristische Banden wiedergegeben.

NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance 500, MSL-400 und AM-200 aufgenommen. Meßfrequenzen und Lösungsmittel werden bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben. Dabei bedeuten positive Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung, negative eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem eingesetzten Standard. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Heterokern-NMR-Spektren sind 1H -breitbandentkoppelt. Als externe Standards dienen:

1H	TMS
^{13}C	TMS
^{19}F	C_6F_6
^{27}Al	$AlCl_{3(aq)}$
^{31}P	85 proz. H_3PO_4

Massenspektren wurden mit den Geräten Finigan MAT 8230 und Varian MAT CH 5 aufgenommen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß- (EI), Elektro-Spray- (ESI) oder Chemische Ionisation (CI) sowie Fast Atom Bombardment (FAB). Als Matrix diente 2-Nitrophenyloctylether, der zu den in trockenem THF gelösten Substanzen unmittelbar vor der FAB-Messung zugegeben wurde. Bei Molekülfragmenten mit charakteristischem Isotopenmuster ist stets das stärkste Signal angegeben.

Elementaranalysen wurden vom Analytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden auf Stoe-Siemens- und Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometern mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) an in Öltröpfchen eingebetteten und gekühlten Kristallen durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden oder nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix F^2 verfeinert (SHELX-Programme) [74,75]. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoff-Atome erfolgte anisotrop. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reitermodells in idealisierten Positionen hinzugefügt.

Ausgangsverbindungen: Die eingesetzten Chemikalien waren entweder kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturmethoden hergestellt. PhPO₃H₂, *t*BuPO₃H₂ und MePO₃H₂ (Aldrich) wurden vor Gebrauch im Hochvakuum getrocknet. *n*Pr₃Al (d = 0.822 g/mL) und Me₃Al (15 proz. Lösung in *n*-Hexan, d = 0.670 g/mL) (Witco), Me₃Ga (Strem), *n*Bu₄NHF₂ (50 proz. Lösung in CH₂Cl₂, d = 1.11 g/mL) (Fluka), [PhPO₃AlMe]₄ [37], [*t*BuPO₃AlMe]₄ [40], [MePO₃AlMe]₄ [19,37], [*t*BuPO₃GaMe]₄ [36], Cp*TiMe₃ [76].

4.2. Durchführung der Reaktionen

4.2.1. Darstellung von Aluminophosphonaten

4.2.1.1. Darstellung von $[\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**1**)

In THF (50 mL) gelöste Phenylphosphonsäure (1.20 g, 7.59 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise mit $n\text{Pr}_3\text{Al}$ (1.19 g, 1.45 mL, 7.59 mmol) versetzt. Als die Gasentwicklung abgeklungen war, wurde 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit 10 mL kaltem *n*-Pentan konnten 1.50 g (1.66 mmol, 88 %) des farblosen, mikrokristallinen Produktes **1** isoliert werden.

Schmelzpunkt: 275 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse von $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{Al}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$ (904.59 g/mol):

	C	H	Al	P
ber.[%]	47.8	5.3	11.9	13.7
gef.[%]	47.4	5.1	12.1	13.8.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 7.90 bis 7.10 (m, 20 H, C_6H_5), 1.75 (m, 8 H, $n\text{PrCH}_2$), 1.15 (t, 12 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $n\text{PrCH}_3$), 0.40 (t, 8 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, AlCH_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CD_3CN): δ -3 ppm.

Massenspektrum (EI): m/z (%): 903 (25) [$M - \text{H}$], 861 (100) [$M - n\text{Pr}$].

IR-Spektrum: ν 1959, 1893, 1817, 1771, 1202, 1149, 1080, 1027, 999, 753, 732, 695, 553, 510 cm^{-1} .

4.2.1.2. Darstellung von $[t\text{BuPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**2**)

Eine Lösung von *t*-Butylphosphonsäure (0.77 g, 5.58 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C analog zu Vorschrift 4.2.1.1. mit $n\text{Pr}_3\text{Al}$ (0.87 g, 1.06 mL, 5.58 mmol) versetzt und aufgearbeitet. Dabei konnten 0.85 g (1.03 mmol, 74 %) des farblosen, mikrokristallinen Produktes **2** isoliert werden.

Schmelzpunkt: 268 °C.

Elementaranalyse von $C_{28}H_{64}Al_4O_{12}P_4$ (824.63 g/mol):

	C	H	Al	P
ber.[%]	40.8	7.8	13.1	15.0
gef.[%]	40.4	7.2	13.1	15.2.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 1.78 (m, 8 H, $nPrCH_2$), 1.18 (t, 12 H, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, $nPrCH_3$), 1.10 (d, 36 H, $^3J(P,H) = 17.4$ Hz, $tBuCH_3$), 0.38 (t, 8 H, $^3J(H,H) = 7.7$ Hz, $AlCH_2$) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, C_6D_6): δ 17.1 ppm.

Massenspektrum (EI): m/z (%): 823 (18) [$M - H$], 781 (100) [$M - nPr$].

IR-Spektrum: ν 1480, 1207, 1188, 1092, 1052, 839, 687, 666, 507 cm^{-1} .

4.2.1.3. Darstellung von $[MePO_3AlnPr]_4$ (**3**)

Eine Lösung von Methylphosphonsäure (1.12 g, 11.7 mmol) in THF (50 mL) wurde, wie in 4.2.1.1. beschrieben, mit nPr_3Al (1.82 g, 2.22 mL, 11.7 mmol) versetzt. Nach analoger Aufarbeitung der Reaktionslösung erhielt man 1.49 g (2.27 mmol, 78 %) des farblosen, mikrokristallinen Produktes **3**.

Schmelzpunkt: > 325 °C.

Elementaranalyse von $C_{16}H_{40}Al_4O_{12}P_4$ (656.31 g/mol):

	C	H	Al	P
ber.[%]	29.3	6.1	16.4	18.9
gef.[%]	29.0	6.1	15.9	18.4.

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ 1.75 (m, 8 H, $nPrCH_2$), 1.20 (t, 12 H, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, $nPrCH_3$), 1.03 (d, 12 H, $^3J(P,H) = 18.9$ Hz, PCH_3), 0.35 (t, 8 H, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz, $AlCH_2$) ppm.

^{31}P -NMR (81 MHz, CD_3CN): δ 9.8 ppm.

Massenspektrum (EI): m/z (%): 655 (8) [$M - \text{H}$], 613 (20) [$M - n\text{Pr}$], 43 (100) (C_3H_7).

IR-Spektrum: ν 1317, 1199, 1102, 1059, 1019, 974, 801, 682 645, 504 cm^{-1} .

4.2.2. Reaktionen von Aluminophosphonaten mit vier Äq. TBAHF

4.2.2.1. Darstellung von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{PhPO}_3\text{AlF}_2]_2$ (**4**)

Variante A: 0.94 g (5.95 mmol) $\text{PhPO}(\text{OH})_2$ wurden in THF (20 mL) gelöst und bei 0 °C mit einer AlMe_3 -Lösung (2.86 g, 4.26 mL, 5.95 mmol, 15 proz. Lösung in *n*-Hexan) tropfenweise versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde noch 4 h lang bei RT gerührt und anschließend wieder bei 0 °C 3.02 mL (3.35 g, 5.95 mmol) einer 50 proz. Lösung von nBu_4NHF_2 in CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung rührte über Nacht und erwärmte sich langsam auf RT. Anschließend wurde *n*-Hexan (40 mL) hinzugegeben und 24 h lang stengelassen, wobei sich zwei Phasen bildeten. Aus der unteren, öligen Phase kristallisierten 1.71 g (1.84 mmol, 62 %) **4** bei RT in Form von farblosen quaderförmigen Kristallen aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Variante B: Zu einer Lösung von $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ (1.03 g, 1.30 mmol) in THF (40 mL) wurde bei 0 °C eine 50 proz. Lösung von nBu_4NHF_2 in CH_2Cl_2 (2.93 g, 2.64 mL, 5.20 mmol) zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 4 h lang gerührt, anschließend *n*-Hexan (40 mL) zugegeben und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Dabei konnten 1.49 g (1.6 mmol, 74 %) einer Substanz isoliert werden, welche die gleichen spektroskopischen Daten wie **4** liefert.

Schmelzpunkt: 177 °C (Zers.).

Elementaranalyse von C₄₄H₈₂Al₂F₄N₂O₆P₂ (927.02 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	57.0	8.9	5.8	8.2	3.0	6.7
gef.[%]	57.2	8.6	5.1	7.6	3.1	6.8.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ 7.73 (m, breit, 4 H, C₆H₅), 7.32 (m, breit, 6 H, C₆H₅), 3.08 (m, 16 H, NCH₂), 1.58 (m, 16 H, *n*BuCH₂), 1.32 (m, 16 H, *n*BuCH₂), 0.93 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 24 H, *n*BuCH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN): δ 132, 130, 128 (s, C₆H₅), 129 (d, ¹*J*(P,C) = 90 Hz, C₆H₅), 59 (t, ¹*J*(C,N) = 2.8 Hz, NCH₂), 24, 20 (s, CH₂), 14 (s, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN): δ -18.3 (Hs), -21.5 ppm.

²⁷Al-NMR (65 MHz, CD₃CN): δ 47.4 (breit) ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, CD₃CN): δ 0.5, -0.3, -2.3 (Hs) ppm

Massenspektrum (FAB, +): *m/z* (%): 242 (100) (*n*Bu₄N-Kation).

Massenspektrum (FAB, -): *m/z* (%): 684 (50) (Ph₂P₂O₆Al₂F₄-Anion + *n*Bu₄N-Kation), 443 (40) (Ph₂P₂O₆Al₂F₄-Anion + H⁺), 423 (100) (Ph₂P₂O₆Al₂F₃-Anion).

IR-Spektrum: ν 1956, 1891, 1815, 1773, 1214, 1135, 1054, 1027, 885, 788, 763, 737, 696, 617, 603, 556, 491, 367 cm⁻¹.

4.2.2.2. Darstellung von [nBu₄N]₂[*t*BuPO₃AlF₂]₂ (5)

Zu 0.72 g (5.21 mmol) *t*BuPO(OH)₂ in THF (40 mL) wurde bei 0 °C eine AlMe₃-Lösung (2.47 g, 3.68 mL, 5.21 mmol, 15 proz. Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde noch 6 h lang bei RT gerührt. Anschließend setzte man bei 0 °C eine 50 proz. Lösung von *n*Bu₄NHF₂ in CH₂Cl₂ (2.93 g, 2.64 mL, 5.21 mmol) tropfenweise zu. Nach Erwärmen auf RT wurde 2 h lang gerührt und über Nacht stehengelassen. Beim Einengen des Lösungsmittels kristallisierten 0.51 g (0.57 mmol, 88 %) **5** in Form von farblosen, sechseckigen Kristallen aus. Für eine Einkristall-

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Auskristallisieren aus THF über einen Zeitraum von vier Tagen erhalten werden.

Schmelzpunkt: 206 °C (Zers.).

Elementaranalyse von $C_{40}H_{90}Al_2F_4N_2O_6P_2$ (887.07 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	54.2	10.2	6.1	8.6	3.2	7.0
gef.[%]	54.5	9.7	5.6	8.8	3.2	7.1.

1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): δ 3.08 (m, 16 H, NCH_2), 1.58 (m, 16 H, $nBuCH_2$), 1.32 (m, 16 H, $nBuCH_2$), 1.05, 1.03 (Hs) (d, 3J (P,H) = 15 Hz, 9 H, $tBuCH_3$), 0.93 (t, 3J (H,H) = 7.4 Hz, 24 H, $nBuCH_3$) ppm.

^{13}C -NMR (63 MHz, CD_3CN): δ 59 (t, 1J (C,N) = 2.8 Hz, NCH_2), 31 (d, breit, 1J (C,P) = 152 Hz, $tBuC$), 27 (s, $tBuCH_3$), 24, 20 (s, CH_2), 14 (s, $nBuCH_3$) ppm.

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3CN): δ -17.5 (breit) ppm.

^{27}Al -NMR (65 MHz, CD_3CN): δ 46.8 (breit) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_3CN): δ 15.2 (breit) ppm.

Massenspektrum (FAB, +): m/z (%): 1128 (55) ($M + nBu_4N$ -Kation, korrekte Isotopenverteilung), 242 (100) (nBu_4N -Kation).

Massenspektrum (FAB, -): m/z (%): 644 (80) ($tBu_2P_2O_6Al_2F_4$ -Anion + nBu_4N -Kation), 403 (70) ($tBu_2P_2O_6Al_2F_4$ -Anion + H^+).

IR-Spektrum: ν 1197, 1152, 1110, 1050, 1031, 888, 788, 738, 610, 580, 482 cm^{-1} .

4.2.2.3. Darstellung von $[nBu_4N]_2[MePO_3AlF_2]_2$ (6)

Aus 0.77 g (8.02 mmol) $MePO_3H_2$ in THF (50 mL) und 5.7 mL (3.85 g, 8.02 mmol, 15 proz. Lösung in n -Hexan) $AlMe_3$ wurde *in situ* eine Lösung von $[MePO_3AlMe]_4$ analog Vorschrift 4.2.2.2. hergestellt. Dazu wurde bei 0 °C eine 50 proz. Lösung von nBu_4NHf_2 in CH_2Cl_2 (4.51 g, 4.06 mL, 8.02 mmol) zugetropft. Nach Erwärmen auf RT

ließ man noch 2 h lang rühren und gab dann *n*-Hexan zu (40 mL). Im Verlaufe von mehreren Wochen fiel aus der unteren Phase ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff aus. Es konnten 1.52 g (2.8 mmol, 70 %) **6** isoliert werden.

Schmelzpunkt: 98 °C (Zers.).

Elementaranalyse von C₃₄H₇₈Al₂F₄N₂O₆P₂ (802.91 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	50.9	9.8	6.7	9.5	3.5	7.7
gef.[%]	50.8	9.9	5.9	9.0	3.5	7.7.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ 3.08 (m, 16 H, NCH₂), 1.58 (m, 16 H, *n*BuCH₂), 1.32 (m, 16 H, *n*BuCH₂), 1.13 (Hs), 1.08 (d, ²J (P,H) = 17.2 Hz, 6 H, PCH₃), 0.93 (t, ³J (H,H) = 7.4 Hz, 24 H, *n*BuCH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃CN): δ 59 (t, ¹J(C,N) = 2.8 Hz, NCH₂), 24, 20 (s, CH₂), 15.0 (d, ¹J (C,P) = 147 Hz, PCH₃), 14 (s, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN): δ -21.5 (breit) ppm.

²⁷Al-NMR (65 MHz, CD₃CN): δ 48.0 (Hs), 45.5 ppm.

³¹P-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ 9.5, 8.8, 7.6 (Hs) ppm.

Massenspektrum (FAB, +): *m/z* (%): 1044 (40) (*M* + *n*Bu₄N-Kation, korrekte Isotopenverteilung), 242 (100) (*n*Bu₄N-Kation).

Massenspektrum (FAB, -): *m/z* (%): 560 (40) (Me₂P₂O₆Al₂F₄-Anion + *n*Bu₄N-Kation), 319 (45) (Me₂P₂O₆Al₂F₄-Anion + H⁺).

IR-Spektrum: ν 1303, 1200, 1183, 1109, 1060, 1032, 792, 743, 586 cm⁻¹.

4.2.3. Reaktion von Aluminophosphonaten mit einem Äq. TBAHF

4.2.3.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PhPO}_3\text{AlMe})_3(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)]$ (**7**)

Zu einer Lösung von $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ (0.87 g, 1.10 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C eine 50 proz. Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ in CH_2Cl_2 (0.62 g, 0.56 mL, 1.10 mmol) zugetropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach Erwärmen auf RT ließ man noch 2 h lang rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit 20 mL kaltem *n*-Hexan konnten 1.11 g (1.05 mmol, 95 %) **7** erhalten werden.

Schmelzpunkt: 168 °C (Zers.).

Elementaranalyse von $\text{C}_{43}\text{H}_{65}\text{Al}_4\text{F}_2\text{NO}_{12}\text{P}_4$ (1057.81 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	48.8	6.2	10.2	3.6	1.3	11.7
gef.[%]	49.2	6.7	9.7	3.8	1.6	11.3.

^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): δ 8 bis 7.1 (m, 20 H, C_6H_5), 3.08 (m, 8 H, NCH_2), 1.58 (m, 8 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.32 (m, 8 H, $n\text{BuCH}_2$), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 12 H, $n\text{BuCH}_3$), -0.85 bis -1.45 (m, breit, 9 H, AlCH_3) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_3CN): δ 132, 129 (breit, C_6H_5), 59 (NCH_2), 24, 20 (CH_2), 14 (CH_3), -14 (breit, AlCH_3) ppm.

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3CN): δ -0.2 (breit) ppm.

^{27}Al -NMR (65 MHz, CD_3CN): δ 50, -12 , -18 ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_3CN): δ 1.5, -4.4 , -6.7 (breit) ppm.

Massenspektrum (ESI, +): m/z (%): 242 (100) ($n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation).

Massenspektrum (ESI, -): m/z (%): 735 (100) ($\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{Al}_4\text{F}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$ -Anion – Me – AlF_2).

IR-Spektrum: ν 1966, 1890, 1821, 1775, 1221, 1195, 1144, 1067, 1024, 998, 755, 697, 561, 489 cm^{-1} .

4.2.3.2. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr})_3(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)]$ (**8**)

Zu einer Lösung von 0.41 g $[\text{PhPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**1**) (0.45 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C eine 50 proz. Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ in CH_2Cl_2 (0.26 g, 0.23 mL, 0.45 mmol) zutropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte wie unter 4.2.3.1. beschrieben. Es konnten 0.41 g (0.36 mmol, 80 %) des farblosen Produktes **8** isoliert werden.

Schmelzpunkt: 220 °C (Zers.).

Elementaranalyse von $\text{C}_{49}\text{H}_{77}\text{Al}_4\text{F}_2\text{NO}_{12}\text{P}_4$ (1141.97 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	51.5	6.8	9.5	3.3	1.2	10.9
gef.[%]	50.9	6.4	9.0	3.0	0.9	11.1.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): δ 8.0 bis 7.0 (m, 20 H, C_6H_5), 3.08 (m, 8 H, NCH_2), 1.58 (m, 8 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.40 (m, 6 H, $n\text{PrCH}_2$), 1.32 (m, 8 H, $n\text{BuCH}_2$), 0.93 (t, 3J (H,H) = 7.4 Hz, 12 H, $n\text{BuCH}_3$), 0.90 (t, 3J (H,H) = 7.6 Hz, 9 H, $n\text{PrCH}_3$), -0.15 (m, breit, 6 H, AlCH_2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CD_3CN): δ -2 ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (65 MHz, CD_3CN): δ 49, -11, -17 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CD_3CN): δ 1.5, -3.0, -6.5 (breit) ppm.

Massenspektrum (ESI, +): m/z (%): 242 (100) ($n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation).

Massenspektrum (ESI, -): m/z (%): 791 (100) ($\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{Al}_4\text{F}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$ -Anion - $n\text{Pr}$ - AlF_2).

IR-Spektrum: ν 1964, 1892, 1818, 1770, 1224, 1199, 1154, 1061, 1022, 997, 752, 696, 555 cm^{-1} .

4.2.4. Reaktion von Aluminophosphonaten mit zwei Äq. TBAHF

4.2.4.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[(\text{PhPO}_3\text{AlMe})_2(\text{PhPO}_3\text{AlF}_2)_2]$ (**9**)

Zu einer Lösung von 0.87 g $[\text{PhPO}_3\text{AlMe}]_4$ (1.10 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C eine 50 proz. Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ in CH_2Cl_2 (1.24 g, 1.11 mL, 2.20 mmol) zugetropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach Erwärmen auf RT rührte die Reaktionslösung noch 2 h lang. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und zweifachem Waschen mit je 10 mL kaltem *n*-Hexan konnten 1.40 g (1.06 mmol, 96 %) des farblosen, mikrokristallinen Feststoffes **9** erhalten werden.

Schmelzpunkt: 88 °C (Zers.).

Elementaranalyse von $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{Al}_4\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$ (1323.24 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	52.7	7.5	8.2	5.7	2.1	9.4
gef.[%]	53.0	7.7	7.8	5.9	2.4	9.1.

^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): δ 7.80 bis 7.20 (m, 20 H, C_6H_5), 3.08 (m, 16 H, NCH_2), 1.58 (m, 16 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.32 (m, 16 H, $n\text{BuCH}_2$), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 24 H, $n\text{BuCH}_3$), -1.00 bis -1.30 (m, breit, 9 H, AlCH_3) ppm.

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_3CN): δ -3.0 (breit) ppm.

^{27}Al -NMR (65 MHz, CD_3CN): δ 47, 1 (breit) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_3CN): δ 11.2 bis 11.0 (m, $^3J(\text{P,F}) = 13$ Hz (erste und zweite Kopplung), 8 Hz (dritte Kopplung), 3 Hz (vierte Kopplung)), -0.8 bis -1.2 (dd, $^3J(\text{P,F}) = 13$ Hz (erste Kopplung), 10 Hz (zweite Kopplung)) ppm.

Massenspektrum (FAB, +): m/z (%): 242 (100) ($n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation).

IR-Spektrum: ν 1964, 1901, 1827, 1775, 1223, 1187, 1142, 1066, 1036, 1015, 997, 754, 699, 593, 523 cm^{-1} .

4.2.4.2. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[(t\text{BuPO}_3\text{Al}n\text{Pr})_2(t\text{BuPO}_3\text{AlF}_2)_2]$ (10**)**

Eine Lösung von 0.22 g $[t\text{BuPO}_3\text{Al}n\text{Pr}]_4$ (**2**) (0.27 mmol) in THF (40 mL) wurde mit 0.27 mL (0.30 g, 0.54 mmol) einer 50 proz. Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ in CH_2Cl_2 analog Vorschrift 4.2.4.1. zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Es konnten 0.24 g (0.18 mmol, 66 %) des mikrokristallinen, farblosen Produktes **10** erhalten werden.

Schmelzpunkt: 128 °C (Zers.).

Elementaranalyse von $\text{C}_{54}\text{H}_{122}\text{Al}_4\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$ (1299.39 g/mol):

	C	H	Al	F	N	P
ber.[%]	49.9	9.5	8.3	5.9	2.2	9.5
gef.[%]	50.3	9.7	7.8	5.6	2.0	9.0.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): δ 3.08 (m, 16 H, NCH_2), 1.58 (m, 16 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.45 (m, 4 H, $n\text{PrCH}_2$), 1.32 (m, 16 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.10 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 6 H, $n\text{PrCH}_3$), 1.00 (d, $^3J(\text{P,H}) = 15$ Hz, 18 H, $t\text{BuCH}_3$), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 24 H, $n\text{BuCH}_3$), -0.2 bis -0.4 (m, breit, 4 H, AlCH_2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CD_3CN): δ -5.0 (breit) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (65 MHz, CD_3CN): δ 47, -1 (breit) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CD_3CN): δ 11.1 bis 11.0 (m, $^3J(\text{P,F}) = 13$ Hz (erste und zweite Kopplung), 8 Hz (dritte Kopplung), 3 Hz (vierte Kopplung)), -0.80 bis -1.1 (dd, $^3J(\text{P,F}) = 13$ Hz (erste Kopplung), 10 Hz (zweite Kopplung)) ppm.

Massenspektrum (FAB, +): m/z (%): 242 (100) ($n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation).

IR-Spektrum: ν 1283, 1238, 1195, 1154, 1075, 1043, 1029, 976, 838, 787, 685, 580, 506 cm^{-1} .

4.3. Reaktionen von $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ mit TBAHF

4.3.1. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][(\text{tBuPO}_2(\text{OH}))_3\text{GaMe}]$ (**11**)

In THF (40 mL) wurden 0.30 g (0.34 mmol) $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 0.52 mL $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ (0.57 g, 1.02 mmol, 50 proz. Lösung in CH_2Cl_2) versetzt (Molverhältnis 1 : 3). Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Der feine, helle Niederschlag wurde abfiltriert und die blaßgelbe Lösung anschließend auf 15 mL eingengt. Bei der Zugabe von 30 mL *n*-Hexan entstand eine homogene Lösung, aus der über einen Zeitraum von fünf Tagen 0.17 g (0.23 mmol, 68 % bezogen auf Gallophosphonat) **11** ausfiel. Die farblosen, säulenförmigen Kristalle waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Schmelzpunkt: 209 °C (Zers.).

Elementaranalyse von $\text{C}_{29}\text{H}_{69}\text{GaNO}_9\text{P}_3$ (738.51 g/mol):

	C	H	Ga	N	P
ber.[%]	47.1	9.4	9.4	1.9	12.6
gef.[%]	46.7	9.3	9.9	2.0	12.0.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): δ 13.2 (s, 3 H, OH), 3.08 (m, 8 H, NCH_2), 1.58 (m, 8 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.32 (m, 8 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.03 (d, $^3J(\text{P,H}) = 15.7$ Hz, 27 H, $t\text{BuCH}_3$), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 12 H, $n\text{BuCH}_3$), -0.39 (s, 3 H, GaCH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CD_3CN): δ 30.9 ppm.

Massenspektrum (CI, +): m/z (%): 242 (100) ($n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation).

IR-Spektrum: ν 3165, 2359, 1672, 1303, 1141, 1021, 945, 832, 656, 508 cm^{-1} .

4.3.2. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\{(t\text{BuPO}_2(\text{OH}))_2\text{GaMe}\}_2(\mu-t\text{BuPO}_3)]$ (12**)**

0.26 g (0.29 mmol) $[t\text{BuPO}_3\text{GaMe}]_4$ wurden in THF (40 mL) gelöst. Anschließend gab man bei 0 °C 0.59 mL einer 50 proz. Lösung von $n\text{Bu}_4\text{NHF}_2$ in CH_2Cl_2 (0.65 g, 1.16 mmol) zu und ließ über Nacht rühren. Von dem feinen, blaßgelben Niederschlag wurde abfiltriert. Beim Einengen der Lösung entstand ein gelbliches Öl, das in THF (10 mL) wieder gelöst wurde. Beim Versetzen mit *n*-Hexan (30 mL) entstand eine Suspension, aus der sich langsam ein farbloses Öl absetzte. Nach zwei Wochen konnten 0.25 g (0.19 mmol, 32 % bezogen auf Gallium) farbloser Nadeln isoliert werden, die allerdings für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren.

Schmelzpunkt: 153 °C.

Elementaranalyse von $\text{C}_{54}\text{H}_{127}\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}_{15}\text{P}_5$ (1338.93 g/mol):

	C	H	N	P
ber.[%]	48.4	9.6	2.1	11.6
gef.[%]	49.0	10.3	2.6	11.3.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): δ 12.3 (s, 4 H, OH), 3.08 (m, 16 H, NCH_2), 1.58 (m, 16 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.32 (m, 16 H, $n\text{BuCH}_2$), 1.04 (d, $^2J(\text{P,H}) = 15.0$ Hz, 45 H, $t\text{BuCH}_3$), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 24 H, $n\text{BuCH}_3$), -0.4 (s, 6 H, GaCH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CD_3CN): δ 32.2 (Hs), 28.5 ppm.

Massenspektrum (FAB, +): m/z (%): 242 (100) ($n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation).

Massenspektrum (FAB, -): m/z (%): 840 (15) ($\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{Ga}_2\text{O}_{15}\text{P}_5$ -Anion - CH_3 , Isotopen-verteilung mit zwei Galliumatomen), 736 (40) (**11** - H, Isotopenverteilung mit einem Galliumatom), 495 (70) (**11** - $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation, Isotopenverteilung mit einem Galliumatom).

IR-Spektrum: ν 3130, 2339, 1671, 1305, 1151, 1061, 933, 887, 738, 497 cm^{-1} .

4.4. Reaktion von Cp*TiMe₃ mit Methylphosphonsäure

4.2.6.1 Darstellung von [(Cp*TiO₃PMe)₄(μ-O)₂] · (½ THF) (**13**)

0.38 g MePO(OH)₂ (3.96 mmol) wurden in THF (40 mL) gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 0.90 g Cp*TiMe₃ (3.96 mmol) in THF (100 mL) versetzt. Die orange Lösung ließ man langsam RT annehmen und rührte noch weitere 4 h lang. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand aus *n*-Hexan kristallisiert. Dabei konnten 0.57 g (1.98 mmol, 50 %) **13** isoliert werden. Die gelben Kristalle waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Schmelzpunkt: 270 °C (Zers.).

Elementaranalyse von C₄₄H₇₂O₁₄P₄Ti₄ · (½ THF) (1176.52 g/mol):

	C	H	P	Ti
ber.[%]	46.9	6.5	10.5	16.3
gef.[%]	46.4	6.2	10.1	16.2.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.97 (s, 15 H, Cp*CH₃), 1.25 (d, 3 H, ²J(P,H) = 17.7 Hz, PCH₃) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 13 (s, Cp*CH₃), 16 (d, ¹J(P,C) = 159.0 Hz, PCH₃), 127 (s, C₅Me₅) ppm.

³¹P NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 16.4 ppm.

Massenspektrum (EI): *m/z* 1124 (12) (*M* – O, Isotopenmuster von vier Titanatomen), 1046 (5) (*M* – MePO₃), 1005 (51) (*M* – Cp*), 135 (64) (Cp*), 119 (100) (Cp* – CH₄), 105 (53) (Cp* – 2 CH₃).

IR-Spektrum: ν 1296, 1261, 1150, 1102, 1035, 1018, 797, 765 cm⁻¹.

4.5 Behandlung und Entsorgung der Chemikalienabfälle

Die Lösungsmittelabfälle wurden in Kühlfallen aufgefangen, getrennt nach halogenhaltig und halogenfrei gesammelt und in die dafür vorgesehenen Behälter entsorgt. Reste von luftempfindlichen metallorganischen Verbindungen wurden mit wässrigem Aceton hydrolysiert und ebenfalls in die entsprechenden Abfallbehälter entsorgt.

Das zum Trocknen von Lösungsmitteln verwendete Natrium wurde gesammelt und aufgearbeitet. [77] Nicht wiederverwertbare Anteile wurden durch Reaktion mit Ethanol vernichtet und dem alkalischen Reinigungsbad zugeführt. Kaliumabfälle wurden an einem geeigneten Ort verbrannt, die Überreste durch Reaktion mit Wasser unschädlich gemacht.

Das zur Reinigung von Glasgeräten eingesetzte Königswasser wurde mehrfach verwendet, danach neutralisiert und in den Schwermetallabfallbehälter entsorgt. Die ebenfalls zur Glasreinigung verwendeten alkalischen Ethanolbäder wurden entsprechend deklariert und zentral entsorgt.

halogenfreie Lösungsmittel	25 Liter
halogenhaltige Lösungsmittel	8 Liter
schwermetallhaltige Lösungen	5 Liter
Säureabfälle	5 Liter
Basenabfälle	9 Liter
feste Abfälle, nicht schwermetallhaltig	1500 Gramm
feste Abfälle, schwermetallhaltig	500 Gramm

5. Röntgenographischer Anhang

Verbindung	4
Summenformel	$C_{44}H_{82}Al_2F_4N_2O_6P_2$
Molmasse	927.02 g / mol
Temperatur	200(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 / c$
Zelldimensionen	$a = 1063.46(11)$ pm $b = 1708.1(2)$ pm $\beta = 90.040(10)^\circ$ $c = 1469.8(2)$ pm
Zellvolumen	$2.6681(5)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte	1.154 Mg / m ³
Absorptionskoeffizient	0.171 mm ⁻¹
F (000)	1000
Kristallgröße	$1.0 \times 0.8 \times 0.4$ mm ³
Gemessener θ -Bereich	$3.52 - 25.03^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 20, -16 \leq l \leq 17$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4757
Unabhängige Reflexe	4697 ($R_{\text{int}} = 0.0383$)
Daten / Restraints / Parameter	4673 / 0 / 275
Goodness-of-Fit an F^2	1.057
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0592, wR2 = 0.1391$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0881, wR2 = 0.1761$
Größtes Maximum & Minimum	473 und -306 e · nm ⁻³

Verbindung	5
Summenformel	$C_{40}H_{90}Al_2F_4N_2O_6P_2$
Molmasse	887.07 g / mol
Temperatur	150(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 / c$
Zelldimensionen	$a = 1553.03(15)$ pm $b = 1709.3(2)$ pm $\beta = 100.210(13)^\circ$ $c = 1972.1(3)$ pm
Zellvolumen	$5.1523(11)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.144 Mg / m ³
Absorptionskoeffizient	0.173 mm ⁻¹
F (000)	1936
Kristallgröße	$1.0 \times 0.6 \times 0.2$ mm ³
Gemessener θ -Bereich	$3.58 - 25.17^\circ$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 23$
Anzahl der gemessenen Reflexe	13415
Unabhängige Reflexe	9207 ($R_{int} = 0.0509$)
Daten / Restraints / Parameter	9181 / 0 / 519
Goodness-of-Fit an F^2	1.048
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0533, wR2 = 0.1332$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0798, wR2 = 0.1653$
Größtes Maximum & Minimum	340 und -352 e · nm ⁻³

Verbindung	11
Summenformel	$C_{29}H_{69}GaNO_9P_3$
Molmasse	738.51 g / mol
Temperatur	203(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 / c$
Zelldimensionen	$a = 1297.1(3)$ pm $b = 1492.7(3)$ pm $\beta = 103.40(3)^\circ$ $c = 2212.2(4)$ pm
Zellvolumen	$4.1668(14)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.177 Mg / m ³
Absorptionskoeffizient	0.818 mm ⁻¹
F (000)	1592
Kristallgröße	$1.0 \times 0.3 \times 0.2$ mm
Gemessener θ -Bereich	$3.51 - 22.52^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7571
Unabhängige Reflexe	5428 ($R_{int} = 0.0605$)
Daten / Restraints / Parameter	5418 / 0 / 402
Goodness-of-Fit an F^2	1.036
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0564, wR2 = 0.1259$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0911, wR2 = 0.1543$
Größtes Maximum & Minimum	399 und -459 e · nm ⁻³

Verbindung	13
Summenformel	$C_{44}H_{72}O_{14}P_4Ti_4 \cdot (\frac{1}{2} THF)$
Molmasse	1176.52 g / mol
Temperatur	133(2) K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4(1)/acd$
Zelldimensionen	$a = 2288.9(3)$ pm $b = 2288.9(3)$ pm $c = 4234.5(9)$ pm
Zellvolumen	$22.186(6)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	16
Berechnete Dichte	1.409 Mg / m ³
Absorptionskoeffizient	0.730 mm ⁻¹
F (000)	9856
Kristallgröße	$0.4 \times 0.2 \times 0.2$ mm ³
Gemessener θ -Bereich	2 - 23.25°
Indexbereich	$0 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 25, 0 \leq l \leq 46$
Anzahl der gemessenen Reflexe	97508
Unabhängige Reflexe	3977
Daten / Restraints / Parameter	3977 / 814 / 451
Goodness-of-Fit an F ²	1.165
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0898
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0932
Größtes Maximum und Minimum	739 und - 262 e · nm ⁻³

7. Literatur

- [1] a) M. Mengel, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1983**, Band 24, S. 575; b) A. Dyer, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, (Ed. R. B. King), John Wiley & Sons, Chichester **1994**, 4363.
- [2] a) R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London **1978**; b) D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York **1984**.
- [3] G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Spec. Publ. Chem. Soc.* **1980**, 33, 133.
- [4] a) W. Hölderich, E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **1984**, 56, 908; b) K. Hedden, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* **1983**, 55, 907.
- [5] a) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913; b) W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226; c) K. J. Balkus, Jr., M. Eissa, R. Levado, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10753; d) Y. Traa, M. Breuninger, B. Burger, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2113.
- [6] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types, Zeolites* (special issue), **1992**, 12, 449.
- [7] O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr. Kristallgeom.* **1925**, 61, 125.
- [8] R. M. Milton, in *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, **1968**, 199.
- [9] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1997.
- [10] a) X. Wang, A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* **1999**, 973; b) C. Li, G. Xiong, Q. Xin, J. Liu, P. Ying, Z. Feng, J. Li, W. Yang, Y. Wang, G. Wang, X. Liu, M. Lin, X. Wang, E. Min, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2220.
- [11] C. I. Round, C. D. Williams, C. V. A. Duke, *Chem. Commun.* **1997**, 1849.
- [12] R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 477.

- [13] a) J. S. Reddy, A. Sayari, in *Catalysis by Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 94*, (Eds. H. K Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi, J. B. Nagy), Elsevier, Amsterdam **1995**, 309; b) P. Kumar, V. R. Hegde, B. Pandey, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1553; c) T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 476; d) M. A. Camblor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339.
- [14] C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431.
- [15] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [16] R. H. Jones, A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 565.
- [17] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6373.
- [18] S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2391.
- [19] M. R. Mason, *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 1.
- [20] A. M. Chippindale, R. I. Walton, C. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1261.
- [21] Wang Tieli, Yang Guangdi, Feng Shouhua, Shang Changjiang, Xu Ruren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 948.
- [22] Yang Guangdi, Feng Shouhua, Xu Ruren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1254.
- [23] J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 606.
- [24] P. Feng, X. Bu, S. H. Tolbert, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2497.
- [25] P. Song, J. Xu, Y. Zhao, Y. Yue, Y. Xu, R. Xu, N. Hu, G. Wie, H. Jia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1171.
- [26] M. Roca, M. D. Marcos, P. Amoros, A. Beltran-Porter, A. J. Edwards, D. Beltran-Porter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5613.
- [27] G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420.
- [28] J. Zubieta, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 153.

- [29] X. Yin, L. F. Nazar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2349.
- [30] A. M. Chippindale, S. J. Brech, A. R. Cowley, W. M. Simpson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2259.
- [31] H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K. P. Reis, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2239.
- [32] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610.
- [33] J. P. Attfield, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, (Ed. R. B. King), John Wiley & Sons, Chichester **1994**, 3092.
- [34] J. Pinkas, D. Chakraborty, Y. Yang, R. Murugavel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Organometallics* **1999**, *18*, 523.
- [35] M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5756.
- [36] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4202.
- [37] Y. Yang, *Dissertation*, Göttingen **1999**.
- [38] M. G. Walawalkar, *Dissertation*, Göttingen **1997**.
- [39] Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3609.
- [40] Y. Yang, M. G. Walawalkar, J. Pinkas, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 96.
- [41] M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 117.
- [42] Y. Yang, J. Pinkas, M. Schäfer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2650.
- [43] Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6404.
- [44] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Organometallics* **1997**, *16*, 516.
- [45] M. R. Mason, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 239.
- [46] S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, B. Bujoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051.

- [47] F. Fredoueil, M. Evain, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1077.
- [48] K. Diemert, U. Englert, W. Kuchen, F. Sandt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 241.
- [49] a) A. Clearfield, in *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371; b) Q. Chen, J. Salta, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4485.
- [50] P. Gendraud, M. E. de Roy, J. P. Besse, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6108.
- [51] C. Bellito, F. Federici, S. A. Ibrahim, *Chem. Commun.* **1996**, 759.
- [52] K. Ziegler, R. Köster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *608*, 1.
- [53] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 943.
- [54] B. R. Jagirdar, E. F. Murphy, H. W. Roesky, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 351.
- [55] a) A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2186; b) Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287.
- [56] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504.
- [57] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, I. Usón, R. Kraetzner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 473.
- [58] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4656.
- [59] A. Voigt, *Dissertation*, Göttingen **1996**.
- [60] a) P. P. Edwards, P. A. Anderson, J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 23; b) K.-K. Iu, X. Liu, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8165.
- [61] C. Schnitter, K. Klimek, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, *Organometallics* **1998**, *17*, 2249.
- [62] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1260.

- [63] H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick, M. Bhattacharjee, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4326.
- [64] S. D. Waezsada, *Dissertation*, Göttingen **1997**.
- [65] A. Keys, S. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2339.
- [66] F. E. Hahn, B. Schneider, F.-W. Reier, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 134.
- [67] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.
- [68] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
- [69] A. Voigt, R. Murugavel, M. L. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, I. Usón, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1001.
- [70] A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, I. Usón, *Organometallics* **1996**, *15*, 1610.
- [71] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1352.
- [72] M. G. Walawalkar, S. Horchler, S. Dietrich, D. Chakraborty, H. W. Roesky, M. Schäfer, H.-G. Schmidt, G. M. Sheldrick, R. Murugavel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2865.
- [73] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425.
- [74] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [75] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programme zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [76] a) M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics*, **1989**, *8*, 476; b) G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *340*, 37.
- [77] B. Hübler-Blank, M. Witt, H. W. Roesky, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 408.

Lebenslauf

Name: Sabine Horchler
Geburtsdatum: 24.11.1967
Geburtsort: Kassel
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung:

1974 - 1978 Grundschule Helsa
1978 - 1984 Valentin-Traudt-Schule Großalmerode,
Gymnasialzweig der Gesamtschule
1984 - 1987 Freiherr-vom-Stein-Schule Hessisch Lichtenau
Gymnasiale Oberstufe
20.05.1987 Abitur

Hochschulausbildung:

10/1987 - 02/1993 Studium der Chemie an der Georg-August-
Universität Göttingen
12.02.1993 Vordiplom
02/1993 - 11/1995 Studium der Chemie an der Georg-August-
Universität Göttingen
02.11.1995 Diplom
1995 - 1999 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter
Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult.
H. W. Roesky am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Göttingen