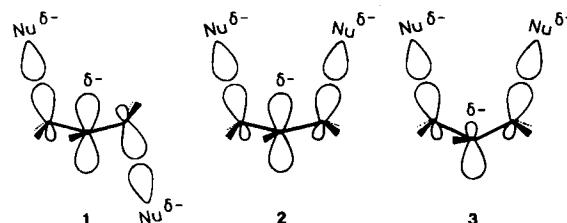


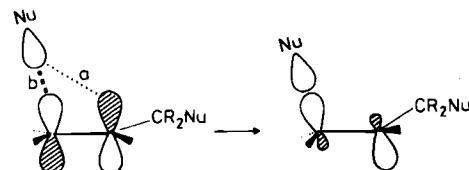
aktion über den Übergangszustand 1) oder synplanar (*syn*-Reaktion über den Übergangszustand 2) angeordnet sein. Von den bisher stereochemisch untersuchten S_N2' -Reaktionen läuft die überwiegende Zahl mit hoher *syn*-Präferenz ab^[1].



In den meisten theoretischen Untersuchungen^[2] zur Stereochemie der S_N2' -Reaktion wird diese *syn*-Präferenz damit begründet, daß der quasicyclische Übergangszustand 2 (als Hückel-Aren) hinreichend stereoelektronisch gegenüber dem nichtcyclischen Übergangszustand 1 begünstigt sei, obwohl MO-Rechnungen^[3] den naheliegenden Verdacht bestärken, daß die im Vergleich zu 1 stärkere sterische – und bei (negativ) geladenen Übergangszuständen auch elektrostatische – Abstoßung zwischen den beiden Nucleophilen in 2 diese stereoelektronische Stabilisierung kompensiert.

Im folgenden wird auf einen weiteren, bisher nicht beachteten^[4] stereoelektronischen Faktor zugunsten der *syn*-Reaktion aufmerksam gemacht. Das zentrale, an der Reaktion nicht direkt beteiligte C-Atom, das im – auch ungeladenen – Übergangszustand mehr oder weniger negative Ladung ansammelt, ist im *anti*-Übergangszustand 1 (wie gezeigt) planar, d. h. sp^2 -hybridisiert, im *syn*-Übergangszustand aber (anders als bisher angenommen und anders als in 2 gezeigt) nicht planar, sondern – wegen der partiellen negativen Ladung an diesem C-Atom energetisch günstiger – sp^n -hybridisiert ($2 < n < 3$). Dabei liegt (wie in 3 gezeigt) der größere Orbitalappell an der den beiden Nucleophilen entgegengesetzten Seite.

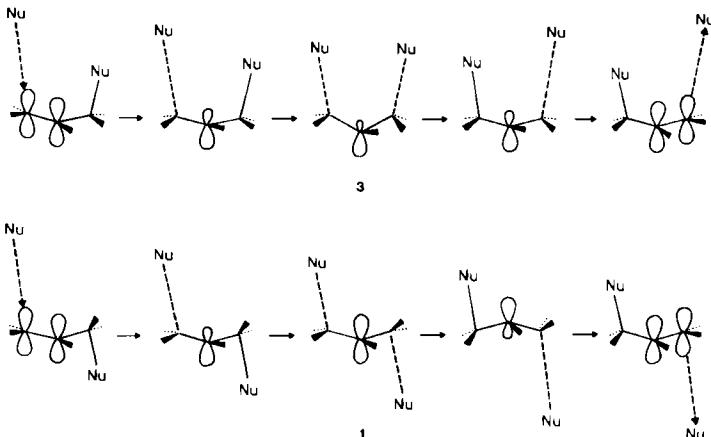
Diese unterschiedlichen Hybridisierungen am zentralen C-Atom (C-2) der beiden Übergangszustände lassen sich mit dem Grenzorbitalmodell leicht verstehen: Das eintretende Nucleophil wechselwirkt maximal stabilisierend mit dem LUMO der Doppelbindung, d. h. zur Optimierung der direkten bindenden Wechselwirkung b und zur Minimierung der antibindenden Wechselwirkung a verzerrt sich das Kerngerüst, so daß der größere Orbitalappell des sp^n -hybridisierten zentralen C-Atoms auf die Seite ausweicht, die dem eintretenden Nucleophil entgegengesetzt ist.



Aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität gilt dies entsprechend auch für das austretende Nucleophil, d. h.:

- bei der *syn*-Reaktion (über 3) bleibt der größere Orbitalappell an C-2 entlang der gesamten Reaktionskoordinate auf der gleichen Seite des Moleküls;
- bei der *anti*-Reaktion (über 1) muß der größere Orbitalappell an C-2 während der Reaktion die „Seite“ wechseln, d. h. am zentralen C-Atom, das während der Reak-

tion partiell negativ geladen ist, muß eine energetisch mehr oder weniger aufwendige Inversion stattfinden.



Diese Inversionsbarriere verringert die Chance der *anti*-Reaktion *a priori* um so stärker, je mehr negative Ladung im Übergangszustand an C-2 angesammelt ist, d. h. je stärker der Bindungsbruch des austretenden Nucleophils der Bindungsbildung des eintretenden Nucleophils nachhinkt; und umgekehrt! Bei sonst gleichen Randbedingungen sollte somit ein schwer austretendes Nucleophil die *syn*-Reaktion, ein leicht austretendes Nucleophil die *anti*-Reaktion begünstigen. Die Höhe dieser von der Natur der Nucleophile abhängigen *a priori*-Barriere kann noch durch die allgemein bekannten sterischen und/oder elektronischen Faktoren (zugunsten der *syn*-Reaktion) erhöht oder (zugunsten der *anti*-Reaktion) erniedrigt werden.

Eingegangen am 12. April 1983 [Z 344]

- [1] R. M. Magid, *Tetrahedron* 36 (1980) 1901.
[2] N. Cheng, B. Zhen, *Fenzi Kexue Xuebao* 1982, 119; *Chem. Abstr.* 97 (1982) 197541j; W. S. Murphy, B. O'Mahony, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 589, zit. Lit.
[3] a) R. L. Yates, N. D. Epotis, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6615; b) W.-D. Stohrer, unveröffentlichte Ergebnisse einer Reihe unterschiedlicher semiempirischer Rechnungen und ab-initio-Rechnungen (mit verschiedenen Basissätzen) für die Übergangszustände 1 und 2.
[4] Das vorgestellte Modell unterscheidet sich grundlegend von dem auf den ersten Blick ähnlich erscheinenden „Orbital-Verzerrungs-Modell“ von C. L. Liotta, *Tetrahedron Lett.* 1975, 523. Liotta benutzt die statische Verzerrung des LUMOs zur Voraussage des bevorzugten nucleophilen Angriffs; im vorliegenden Modell wird die dynamische Verzerrung des Kerngerüsts entlang der Reaktionskoordinate untersucht.

Untersuchung der Umgebung von Al-Atomen in nichtkristallinen Feststoffen: Al_2O_3 - SiO_2 -Gele, Alkalisilikatglas und Mullit-Vorstufen**

Von John M. Thomas*, Jacek Klinowski, Paul A. Wright und Rustum Roy

Für die Ermittlung der ersten Koordinationssphäre von Atomen in amorphen oder quasikristallinen Festkörpern gibt es nur wenige Techniken. Unter Anwendung hochauf-

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. J. Klinowski, P. A. Wright
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

Prof. R. Roy
Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom B.P. Research Centre (Sunbury) und der Materials Research Division of N.S.F. unterstützt. Prof. C. A. Fyfe (Ontario) danken wir für ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren, Dr. S. R. Elliott, Dr. W. E. Hull und Dr. D. Müller für experimentelle Hilfe.

lösender Kernresonanzspektroskopie mit Probenrotation um den magischen Winkel („Magic Angle Spinning“(MAS)-NMR-Spektroskopie), die sich bei kristallinen Stoffen bewährt hat^[1], konnten jedoch bereits tri- und tetrakoordinierte B-Atome in Borosilicatgläsern^[2a], verschiedene tetrakoordinierte Si-Atome in Silicagelen^[2b] und Zementen^[2c] durch ²⁹Si-MAS-NMR identifiziert werden. Ein Nachteil für Kerne mit Spin 1/2 wie ²⁹Si sind jedoch im Falle amorphen Proben sehr lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten (bei hochreinen Gläsern mehrere Stunden^[3]). Die Relaxation von Quadrupolkernen wie ²⁷Al mit Spin 5/2 verläuft hingegen nach einem anderen Mechanismus und generell sehr rasch (Wiederholungszeit 0.1 s). Ein anderer wichtiger Vorteil von ²⁷Al ist die Isotopenhäufigkeit 100%, wodurch das MAS-NMR-Experiment sehr empfindlich wird (noch bei Si/Al-Verhältnissen \approx 10000 quantitative Erfassung^[4]). Tetra- und hexakoordinierte Al-Atome lassen sich auf diese Weise unterscheiden: $\delta \approx$ 50–90 bzw. 0–20 (rel. zu $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Starke Magnetfelder verringern die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung, die umgekehrt proportional zur Feldstärke ist. Wir messen deshalb ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren bei den höchsten verfügbaren Feldstärken (104.22 und 130.32 MHz, Bruker WH-400 bzw. AM-500, Delrin-Rotor, max. 4 kHz Rotationsfrequenz). Die Spektren von zwei $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Xerogelen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigt Fig. 1.

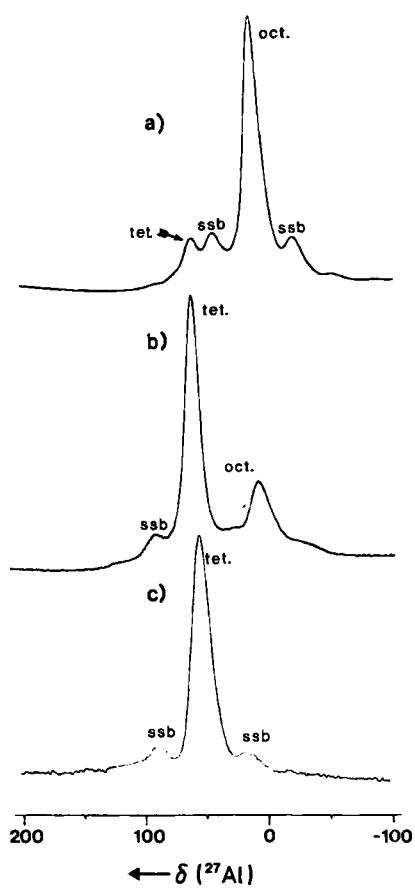


Fig. 1. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren bei 104.22 MHz: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gel mit 75% Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gel mit 28% Al_2O_3 ; Alkalisilikatglas (15% Na_2O , 85% SiO_2) mit Spuren Al_2O_3 . ssb = spinning sidebands, oct. = oktaedrisch, tet. = tetraedrisch.

In der Probe mit ca. 28% Al_2O_3 sind die meisten Al-Atome tetrakoordiniert, in der Probe mit ca. 75% Al_2O_3 hingegen hexakoordiniert (oktaedrisch; das Spektrum ist dem von käuflichem Al_2O_3 sehr ähnlich). In einem Natriumsilikatglas (Fig. 1c), das Al_2O_3 nur in Spuren enthält, sind die Al-

Atome sämtlich tetraedrisch koordiniert. Dies trifft auch für Borosilicatgläser mit Spurenanteilen von Al_2O_3 zu. In allen Fällen sind die NMR-Signale relativ breit, was auf Fehlordnung hinweist. Die Al-Atome fungieren anscheinend als „Umgebungs-Sonde“ und nehmen im Gel die Vorzugskoordination der Hauptkomponente an.

Mit ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie kann auch die Kristallisation von Mullit aus der Vorstufe eines $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Xerogels untersucht werden. Die Struktur der sehr stabilen Phase Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, Zusammensetzung bis nahezu Al : Si = 3 : 1 variabel) ist nicht vollkommen geklärt, ähnelt aber der geordneten Sillimanit-Struktur mit Ketten aus AlO_6 -Oktaedern parallel zur z-Achse, die über AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder vernetzt sind^[5]. Für einen „Al-substituierten Sillimanit“ ist zu erwarten, daß zwei Elementarzellen zusammen vier Oktaeder- und acht Tetraederplätze aufweisen; da die Si-Atome in Mullit tetrakoordiniert sind, sollten also zwei Elementarzellen bei idealer Zusammensetzung vier Al-Atome in oktaedrischer und fünf in tetraedrischer Umgebung enthalten sowie drei Si-Atome in tetraedrischer Umgebung. Zur Herstellung einer Mullit-Vorstufe erwärmen wir ein Gemisch aus 15 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10 mL Ethanol, 5 mL Wasser und 2.2 mL Si(OEt)_4 auf 75 °C (4 h), trocknen das röntgenamorphe Gel 15 d an der Luft und schließlich bei 450 °C. Die Kristallisation des Mullits im Temperaturbereich von 1000 bis 1400 °C wurde durch Aufnahme von Röntgen-Diffraktogrammen und ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren (Fig. 2) beobachtet.

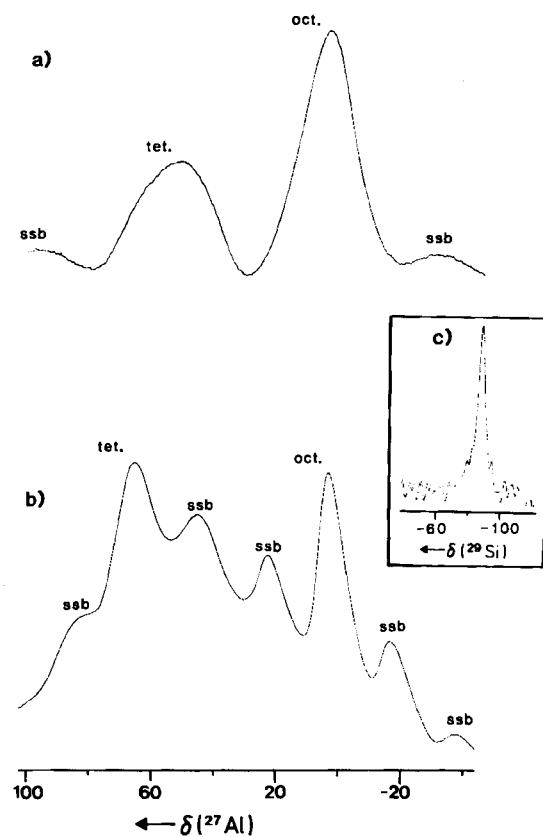


Fig. 2. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren bei 130.32 MHz: a) Mullit-Xerogel; b) kristalliner Mullit. c) ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von kristallinem Mullit bei 59.60 MHz.

Das gut aufgelöste Spektrum des nichtkristallinen Xerogels (Fig. 2a) zeigt für die Al-Atome ein Verhältnis tet./oct. = 0.63 (vgl. Fig. 1a und 1b). Da das entsprechende Verhältnis beim Mullit selbst 1.25 beträgt, muß die Kristal-

lisation mit der Umwandlung eines hohen Anteils hexakoordinierter Al-Atome in tetrakoordinierte einhergehen. Unsere experimentellen Befunde bestätigen dies und lassen als Zwischenstufe γ -Al₂O₃ erkennen. Im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von kristallinem Mullit (Fig. 2a; T_1 beträgt einige Sekunden) erscheint nur ein Signal bei $\delta = -86.0 \pm 1$, d.h. alle Si-Atome haben im Endprodukt gleiche Umgebung. Die Zuordnung des Signals zu Si(4Al) ist mit dem angenommenen Strukturmodell konsistent.

Eingegangen am 28. Februar 1983 [Z 293]

CAS-Registry-Nummern:

AI: 7429-90-5 / Mullit: 1302-93-8.

- [1] a) E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195; b) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 259; und zit. Lit.
- [2] a) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, unveröffentlicht; S. Schramm, E. Oldfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 980; b) D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7606; 103 (1981) 4263; *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5218; G. E. Maciel, D. W. Sindorf, V. J. Bartuska, *J. Chromatogr.* 205 (1981) 438; C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy, unveröffentlicht; c) E. Lippmaa, M. Mägi, M. Tarmak, W. Wieker, A.-R. Grimmer, *Cement Concrete Res.* 12 (1982) 597.
- [3] J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, unveröffentlicht.
- [4] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas, S. Ramdas, *Nature (London)* 296 (1982) 530.
- [5] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman: *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Longman, London 1966.

Schonende Herstellung und Charakterisierung ligandenfreier Metallcluster in Zeolithen sowie ihre Verwendung als Katalysatoren für die selektive Reduktion von CO zu Buten**

Von Linda F. Nazar, Geoffrey A. Ozin*, François Hugues, John Godber und Denis Rancourt

Wir berichten über die Entwicklung einer neuen und vielseitigen Methode zur schonenden Herstellung nullwertiger Metallcluster in Zeolithen. Durch Metallatom-Kondensation in Lösung werden zuerst äußerst labile Organometall-Spezies erzeugt, die als Metallatom-Überträger fungieren. Viele Metalle können bei dieser Methode verwendet werden. Größe und Stabilität bestimmen die Wahl der Organometallverbindung; sie muß klein genug sein, um in den α -Käfig der Zeolith eindringen zu können (für NaY beträgt der Durchmesser der „Öffnungen“ 7.4 Å) und so labil, daß sie bei Raumtemperatur oder darunter unter Freisetzung der organischen Liganden zerfällt. Diese Bedingungen erfüllt für Eisen und Cobalt der jeweilige Bis(toluol)eisen(0)-Komplex; die längste Achse ist jeweils ca. 7 Å lang, und die Verbindungen zerfallen zwischen –30 und –50°C^[1].

An einer frisch bereiteten Fe_n/NaY-Probe läßt sich durch Mößbauer-Spektroskopie nachweisen, daß Fe nicht mehr als Bis(toluol)eisen(0) vorliegt^[2], daß keine Oxidation während der Herstellung der Probe stattfindet, und daß die Fe_n-Partikel im Durchschnitt relativ klein und superparamagnetisch sind. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen der Ferromagnetischen Resonanz-Spektroskopie.

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, L. F. Nazar, Dr. F. Hugues, J. Godber
Lash Miller Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, M5S 1A1 (Kanada)
D. Rancourt
Physics Department, University of Toronto

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), Strategic Energy Programme (Canada), unterstützt. F. H. dankt dem französisch-kanadischen Kulturaustauschprogramm für Unterstützung, L. F. N. dem NSERC für ein Stipendium. Dr. W. Pearce und Dr. J. Daniels, Toronto, danken wir für Hilfe bei magnetischen Messungen und der Mößbauer-Spektroskopie.

Die Durchmesser der Eisencenter wurden aus den Magnetisierungskurven mehrerer Fe_n/NaY-Proben ermittelt, wobei die Tieffeld(d_{LF})- und Hochfeld(d_{HF})-Näherung der Langevin-Gleichung für superparamagnetische Teilchen verwendet wurde. d_{LF} und d_{HF} liegen zwischen 4 und 11 Å (Durchschnitt ≈ 6–7 Å); in Einklang mit den Mößbauer-Spektren liegen ca. 80–90% des Eisens in Form dieser kleinen Eisencenter vor. Der Durchmesser des Superkäfigs von Zeolith Y beträgt zwar gerade etwas weniger als 12 Å, doch ist dies kein Beweis dafür, daß sich die Cluster wirklich in α -Käfigen des Zeoliths befinden. Sehr große Quadrupolaufspaltungen in den Mößbauer-Spektren und katalytische Eigenschaften sprechen jedoch dafür.

Anhand von Metallanalysen zeigt sich, daß die Fe_n⁰/NaY- und Co_n⁰/NaY-Proben die Organometall-Spezies um den Faktor 5 stärker adsorbieren als Toluol; wir vermuten, daß die Wechselwirkung zwischen Na⁺-Ionen des Zeoliths und dem komplexierten Toluol stärker ist als zwischen Na⁺ und freiem Toluol^[1,2].

Fe_n⁰/NaY- und Co_n⁰/NaY-Proben mit 0.5 Gew.-% Fe bzw. 2.4 Gew.-% Co sind in der Fischer-Tropsch-Synthese (Durchfluß-Mikroreaktor mit Gaschromatograph) oberhalb 230°C und 1 atm katalytisch aktiv.

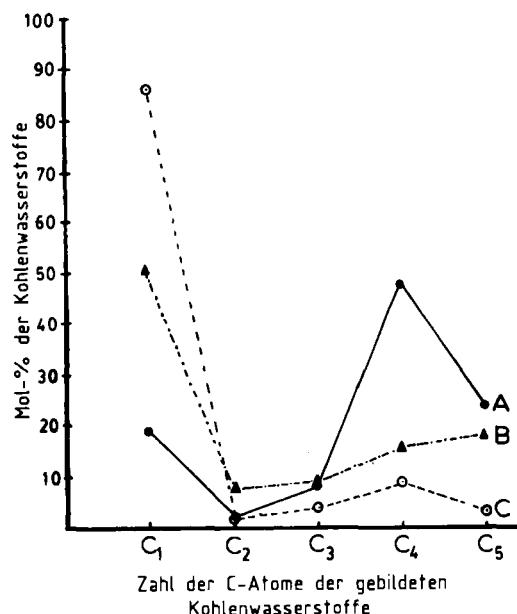


Fig. 4I. Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit Fe_n⁰/NaY-Katalysatoren. A) Normalprobe (siehe Supplement), 250°C, CO/H₂ = 1 : 2, 0.15% Umsatz; 1-Buten: 10.4 Mol-%, Isobuten: 5.0%, trans-2-Buten: 16.2%, cis-2-Buten: 15.4%. B) Normalprobe, 300°C, CO/H₂ = 1 : 2, 0.10% Umsatz. C) Probe P, 250°C, CO/H₂ = 1 : 2, 0.02% Umsatz.

Die Verteilung der entstehenden Kohlenwasserstoffe bei ca. 250°C zeigt kein Schulz-Flory-Verhalten^[13]. Der Anteil an C₄-Kohlenwasserstoffen ist mit ca. 50 bzw. 70 Mol-% hoch, der Anteil an CH₄ gering (Fig. 4IA und Fig. 4III). Bei 290–300°C ist der Anteil an CH₄ größer, der an C₄-Kohlenwasserstoffen kleiner und die Selektivität insgesamt schlechter (Fig. 4IB und Fig. 4IIB). Eine Zeolithprobe (P), die auf der Oberfläche große Eisencenter trägt – hergestellt durch Erwärmung des Bis(toluol)eisen(0)-Zeolith-Gemisches während der Filtration auf Raumtemperatur –, ergibt bei 250°C einen sehr hohen Anteil an CH₄ und einen sehr geringen an C₄-Produkten (Fig. 4IC). Die Befunde bei 250°C sprechen für sehr kleine Fe⁰- und Co⁰-Cluster in den Zeolith-Superkäfigen. Bei höheren Temperaturen beginnen die kleinen Cluster zu wandern, und es treten Sinterprozesse auf; dabei entstehen – wahrscheinlich auf der