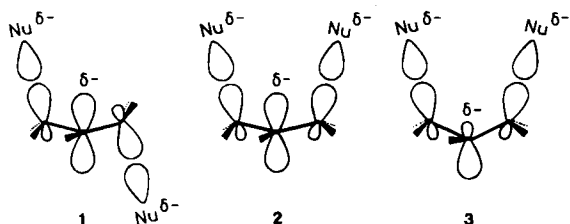


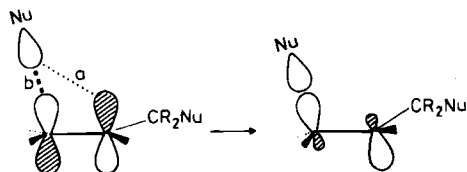
aktion über den Übergangszustand 1) oder synplanar (*syn*-Reaktion über den Übergangszustand 2) angeordnet sein. Von den bisher stereochemisch untersuchten  $S_N2'$ -Reaktionen läuft die überwiegende Zahl mit hoher *syn*-Präferenz ab<sup>[1]</sup>.



In den meisten theoretischen Untersuchungen<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> 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 Orbitallappen auf der den beiden Nucleophilen entgegengesetzten Seite.

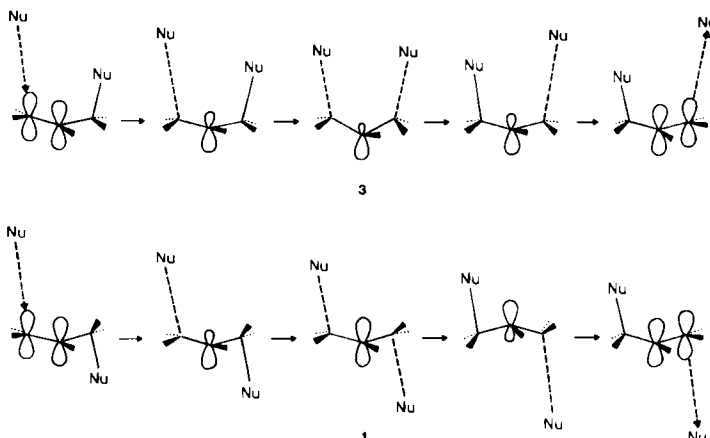
Diese unterschiedlichen Hybridisierungen am zentralen C-Atom (C-2) der beiden Übergangszustände lassen sich mit dem Grenzorbitalmodell leicht verstehen: Das eintretende Nucleophil wechselwirkt maximal stabilisierend mit dem LUMO der Doppelbindung, d. h. zur Optimierung der direkten bindenden Wechselwirkung b und zur Minimierung der antibindenden Wechselwirkung a verzerrt sich das Kerngerüst, so daß der größere Orbitallappen 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 Orbitallappen an C-2 entlang der gesamten Reaktionskoordinate auf der gleichen Seite des Moleküls;
- bei der *anti*-Reaktion (über 1) muß der größere Orbitallappen 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. Zhon, *Fenzi Kexue Xuebao* 1982, 119; *Chem. Abstr.* 97 (1982) 197 541 j; W. S. Murphy, B. O'Mahony, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 589, zit. Lit.

[3] a) R. L. Yates, N. D. Epitios, 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, Alkalisilicatglas 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<sup>[1]</sup>, konnten jedoch bereits tri- und tetrakoordinierte B-Atome in Borosilicatgläsern<sup>[2a]</sup>, verschiedenartig tetrakoordinierte Si-Atome in Silicagelen<sup>[2b]</sup> und Zementen<sup>[2c]</sup> durch  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR identifiziert werden. Ein Nachteil für Kerne mit Spin 1/2 wie  $^{29}\text{Si}$  sind jedoch im Falle amorpher Proben sehr lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten (bei hochreinen Gläsern mehrere Stunden<sup>[3]</sup>). Die Relaxation von Quadrupolkernen wie  $^{27}\text{Al}$  mit Spin 5/2 verläuft hingegen nach einem anderen Mechanismus und generell sehr rasch (Wiederholungszeit 0.1 s). Ein anderer wichtiger Vorteil von  $^{27}\text{Al}$  ist die Isotopenhäufigkeit 100%, wodurch das MAS-NMR-Experiment sehr empfindlich wird (noch bei Si/Al-Verhältnissen  $\approx 10\,000$  quantitative Erfassung<sup>[4]</sup>). Tetra- und hexakoordinierte Al-Atome lassen sich auf diese Weise unterscheiden:  $\delta \approx 50\text{--}90$  bzw.  $0\text{--}20$  (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  $^{27}\text{Al}$ -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.

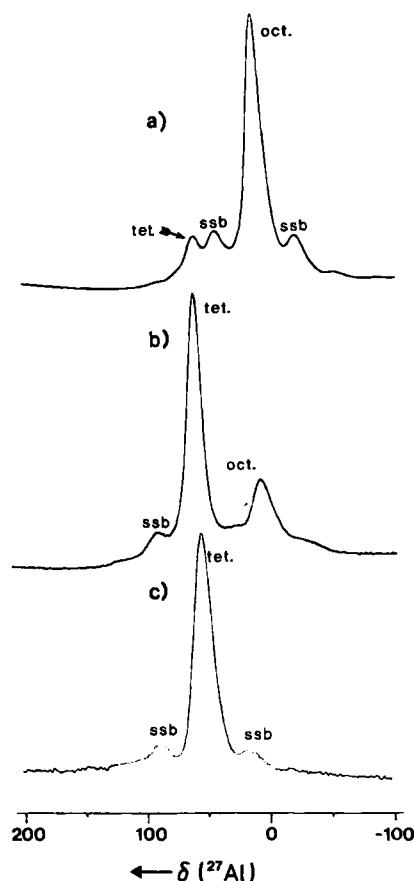


Fig. 1.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren bei 104.22 MHz: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gel mit 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gel mit 28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Alkalisilicatglas (15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 85%  $\text{SiO}_2$ ) mit Spuren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

In der Probe mit ca. 28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind die meisten Al-Atome tetrakoordiniert, in der Probe mit ca. 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hingegen hexakoordiniert (oktaedrisch; das Spektrum ist dem von käuflichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehr ähnlich). In einem Natriumsilicatglas (Fig. 1c), das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur in Spuren enthält, sind die Al-

Atome sämtlich tetraedrisch koordiniert. Dies trifft auch für Borosilicatgläser mit Spurenanteilen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $^{27}\text{Al}$ -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  $\text{Al}:\text{Si} = 3:1$  variabel) ist nicht vollkommen geklärt, ähnelt aber der geordneten Sillimanit-Struktur mit Ketten aus  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern parallel zur z-Achse, die über  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder vernetzt sind<sup>[5]</sup>. 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 erwärmten 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  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  auf 75 °C (4 h), trockneten 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  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren (Fig. 2) beobachtet.

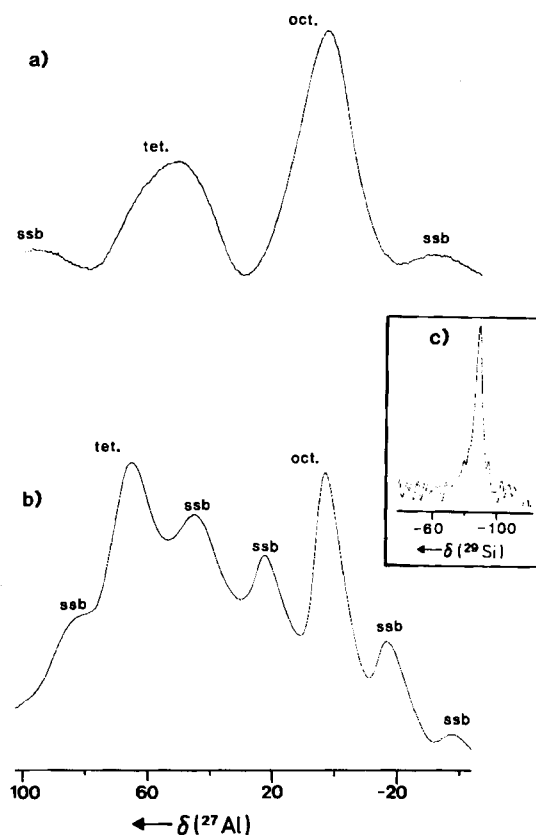


Fig. 2.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren bei 130.32 MHz: a) Mullit-Xerogel; b) kristalliner Mullit. c)  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von kristallinem Mullit bei 59.60 MHz.

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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erkennen. Im  $^{29}\text{Si}$ -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:

Al: 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  $\alpha$ -Käfig der Zeolithe 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)metall(o)-Komplex; die längste Achse ist jeweils ca. 7 Å lang, und die Verbindungen zerfallen zwischen  $-30$  und  $-50^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>.

An einer frisch bereiteten  $\text{Fe}_n^0/\text{NaY}$ -Probe läßt sich durch Mößbauer-Spektroskopie nachweisen, daß Fe nicht mehr als Bis(toluol)eisen(o) vorliegt<sup>[2]</sup>, daß keine Oxidation während der Herstellung der Probe stattfindet, und daß die  $\text{Fe}_n^0$ -Partikeln 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 Eisencluster wurden aus den Magnetisierungskurven mehrerer  $\text{Fe}_n^0/\text{NaY}$ -Proben ermittelt, wobei die Tieffeld( $d_{\text{LF}}$ )- und Hochfeld( $d_{\text{HF}}$ )-Näherung der Langevin-Gleichung für superparamagnetische Teilchen verwendet wurde.  $d_{\text{LF}}$  und  $d_{\text{HF}}$  liegen zwischen 4 und 11 Å (Durchschnitt  $\approx 6$ –7 Å); in Einklang mit den Mößbauer-Spektren liegen ca. 80–90% des Eisens in Form dieser kleinen Eisencluster vor. Der Durchmesser des Superkäfes von Zeolith Y beträgt zwar gerade etwas weniger als 12 Å, doch ist dies kein Beweis dafür, daß sich die Cluster wirklich in  $\alpha$ -Käfigen des Zeoliths befinden. Sehr große Quadrupolaufspaltungen in den Mößbauer-Spektren und katalytische Eigenschaften sprechen jedoch dafür.

Anhand von Metallanalysen zeigt sich, daß die  $\text{Fe}_n^0/\text{NaY}$ - und  $\text{Co}_n^0/\text{NaY}$ -Proben die Organometall-Spezies um den Faktor 5 stärker adsorbieren als Toluol; wir vermuten, daß die Wechselwirkung zwischen  $\text{Na}^+$ -Ionen des Zeoliths und dem komplexierten Toluol stärker ist als zwischen  $\text{Na}^+$  und freiem Toluol<sup>[12]</sup>.

$\text{Fe}_n^0/\text{NaY}$ - und  $\text{Co}_n^0/\text{NaY}$ -Proben mit 0.5 Gew.-% Fe bzw. 2.4 Gew.-% Co sind in der Fischer-Tropsch-Synthese (Durchfluß-Mikroreaktor mit Gaschromatograph) oberhalb  $230^\circ\text{C}$  und 1 atm katalytisch aktiv.

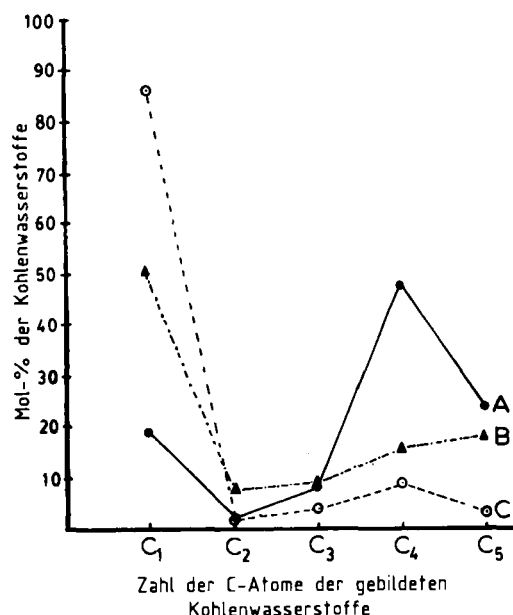


Fig. 41. Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{Fe}_n^0/\text{NaY}$ -Katalysatoren. A) Normalprobe (siehe Supplement),  $250^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$ , 0.15% Umsatz; 1-Buten: 10.4 Mol-%, Isobuten: 5.0%, *trans*-2-Buten: 16.2%, *cis*-2-Buten: 15.4%. B) Normalprobe,  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$ , 0.10% Umsatz. C) Probe P,  $250^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$ , 0.02% Umsatz.

Die Verteilung der entstehenden Kohlenwasserstoffe bei ca.  $250^\circ\text{C}$  zeigt kein Schulz-Flory-Verhalten<sup>[13]</sup>. Der Anteil an  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen ist mit ca. 50 bzw. 70 Mol-% hoch, der Anteil an  $\text{CH}_4$  gering (Fig. 41A und Fig. 41IA). Bei  $290$ – $300^\circ\text{C}$  ist der Anteil an  $\text{CH}_4$  größer, der an  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen kleiner und die Selektivität insgesamt schlechter (Fig. 41B und Fig. 41IB). Eine Zeolithprobe (P), die auf der Oberfläche große Eisencluster trägt – hergestellt durch Erwärmen des Bis(toluol)eisen(o)-Zeolith-Gemischs während der Filtration auf Raumtemperatur –, ergibt bei  $250^\circ\text{C}$  einen sehr hohen Anteil an  $\text{CH}_4$  und einen sehr geringen an  $\text{C}_4$ -Produkten (Fig. 41C). Die Befunde bei  $250^\circ\text{C}$  sprechen für sehr kleine  $\text{Fe}^0$ - und  $\text{Co}^0$ -Cluster in den Zeolith-Superkäfigen. Bei höheren Temperaturen beginnen die kleinen Cluster zu wandern, und es treten Sinterprozesse auf; dabei entstehen – wahrscheinlich auf der