

reduzierte Basizität der letzteren. Offenbar ist durch den starken Elektronenzug der perfluorierten Gruppen am Stickstoff dessen freies Elektronenpaar teilweise über die benachbarten CF_2 - oder Perfluoralkylgruppen delokalisiert. Die erhöhte Elektronendichte an den α -C-Atomen bewirkt eine gewisse Reaktivität der CF_2 -Gruppen. So ist unter energiereichen Bedingungen (z. B. Oleum, 170°C , oder SbF_5 , 100 – 170°C) ein elektrophiler Angriff an einem α -C-Atom möglich, der zu Perfluorlactamen^[8] oder Perfluorazomethinen^[9] führen kann.

Die Struktur von PTEA spiegelt unmittelbar auch das chemische Verhalten wider. Eine teilweise Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff ermöglicht den Übergang von einer pyramidalen zu einer nahezu planaren Struktur des NC_3 -Gerüsts. Die Anordnung der CF_3 -Gruppen, die sich alle auf der gleichen Seite des Moleküls befinden, zeigt, daß die am Stickstoff verbliebene Elektronendichte durchaus strukturchemisch wirksam ist. Ein Strukturmo-

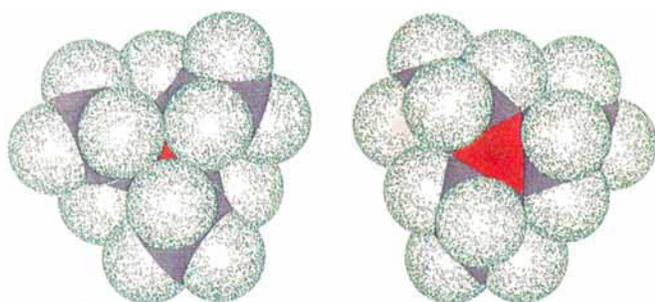


Abb. 2. Strukturmodell mit van-der-Waals-Radien. Farbcode: N = rot, C = schwarz, F = grün. Blick auf CF_3 -Gruppen (links) und Blick auf CF_2 -Gruppen (rechts).

dell von PTEA mit van-der-Waals-Radien (Abb. 2) verdeutlicht, daß das zentrale Stickstoffatom (rot) von den Fluor-Atomen der CF_3 -Gruppen fast völlig abgeschirmt wird (links) und daß in Richtung der CF_2 -Gruppen mehr Platz für das freie Elektronenpaar vorhanden ist (rechts).

Eingegangen am 11. Juni 1992 [Z 5401]

CAS-Registry-Nummer:
Perfluortriethylamin, 359-70-6.

- [1] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 187.
- [2] H. Bürger, H. Niepel, G. Pawelke, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1979**, 54, 159.
- [3] H. G. Mack, H. Oberhammer, M. Grosser, M. Dakkouri, *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 135.
- [4] A. Dimitrov, W. Radeck, S. Rüdiger, V. E. Platonov, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 317.
- [5] Die EB-Intensitäten wurden mit einem Gasdiffraktographen KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur der Probe betrug -28°C , die der Düse 10°C und der Druck in der Apparatur ca. 10^{-5} mbar. Für jeden Kameraabstand wurden zwei Fotoplatten (Kodak Electron Image, 13×18 cm) nach den üblichen Verfahren ausgewertet (H. Oberhammer, W. Gomblér, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273). Die molekularen Streuintensitäten in den s -Bereichen 20 – 180 und 80 – 350 nm^{-1} ($s = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$, λ = Elektronenwellenlänge, θ = Streuwinkel) wurden zur Strukturbestimmung verwendet. Die Radialverteilungsfunktion wurde durch Fourier-Transformation berechnet.
- [6] Bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Streuintensitäten mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und bekannte Streuamplituden und Streuphasen (J. Haase, *Z. Naturforsch. A* **1970**, 25, 936) verwendet. Für die CF_2 - und CF_3 -Gruppen wurden C_{2v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie angenommen. Schwingungsamplituden wurden

entsprechend der Art und Länge der interatomaren Abstände in Gruppen zusammengefaßt. Zwei Korrelationen zwischen geometrischen Parametern sind größer als $|0.7|$: α/κ N-C-C = 0.97, F-C1-F/F-C2-F = 0.85. Die R -Faktoren betragen 0.086 und 0.037 für die Intensitäten des 25-cm- bzw. 50-cm-Kameraabstandes.

- [7] K. L. Gallaher, A. Yokozeki, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2389.
- [8] E. Hayashi, T. Abe, S. Nagase, *J. Fluorine Chem.* **1988**, 41, 213.
- [9] V. A. Petrov, G. G. Belen'kii, L. S. German, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, 1934.

Lösung der Struktur eines metallsubstituierten Alumophosphatkatalysators durch Elektronenmikroskopie, Computersimulation und Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchung**

Von Paul A. Wright, Srinivasan Natarajan, John Meurig Thomas*, Robert G. Bell, Pratibha L. Gai-Boyes, Richard H. Jones und Jiasheng Chen

Von vielen der neuen Molekularsiebe auf mikroporösen Alumophosphaten (ALPOs)^[1–3], deren Entdeckung inzwischen zehn Jahre zurückliegt, sind die Kristallstrukturen noch unbekannt, vor allem weil diese Molekularsiebe keine Kristalle bilden, deren Güte den Anforderungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse genügt. Besonders interessante Mitglieder der MeALPO-Familie, in der ein zweiwertiges Metall Me Al^{3+} im Gerüst ersetzt, sind MeALPO-36 (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) und MeALPO-34 (Me = Mg, Mn, Be und Co). In einigen MeALPO-Strukturen kann auch Silicium einen Teil der Phosphor- und der Aluminiumatome ersetzen. Solche Produkte werden als MeALPSOs oder Me-APSOs bezeichnet.

Die meisten MeALPOs sind aktive, uniforme heterogene Katalysatoren^[3, 4] für die Konversion von Kohlenwasserstoffen und Methanol. Die aktiven Zentren (Gerüst-Sauerstoffatome nahe den zweiwertigen Metall-Ionen mit locker gebundenen und daher leicht abspaltbaren Protonen) sind gleichmäßig im Volumen des mikroporösen Festkörpers verteilt und für kleine Reaktantenmoleküle zugänglich^[5, 6]. Die Gerüststruktur von MeALPO-34 ist exakt analog zu der des Zeolithminerals Chabasit $\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$, die von MeALPO-36 ist dagegen bisher nicht bekannt. Im folgenden beschreiben wir, wie die dreidimensionale Struktur dieses Katalysators mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie^[7, 8], der Elektronenbeugung und anderer Methoden einschließlich der Energieminimierung^[9] bestimmt wurde.

Einphasige Proben von MgALPO-36, MgALPSO-36 und ZnALPO-36 wurden nach Literaturvorschrift^[10] synthetisiert. Die Ähnlichkeit ihrer Pulverbeugungsdiagramme spricht dafür, daß sie die gleiche Gerüststruktur haben. Dünnschnitte (sowohl parallel als auch senkrecht zu den Nadellachsen) der nadelförmigen Kristalle von ZnALPO-36 (als repräsentativ angenommen) wurden unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Die Auswertung der Beugungsdiagramme und der hochaufgelösten Bilder legten eine orthorhombische Elementarzelle von annähernd $13.1 \times 21.6 \times 5.0$ Å mit zwei eindimensionalen, weitporigen Kanälen parallel zur c -Achse und bei $0,0$ bzw. $a/2, b/2$ in der Ele-

[*] Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. P. A. Wright, Dr. S. Natarajan, Dr. R. G. Bell, Dr. R. H. Jones, Dr. J. Chen
Davy Faraday Research Laboratory
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)
Dr. P. L. Gai-Boyes
Central Research and Development, E. I. du Pont de Nemours (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien) gefördert.

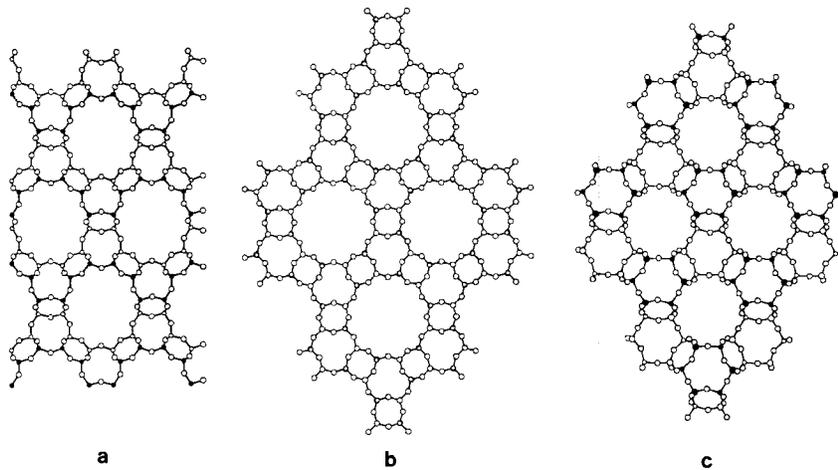


Abb. 1. a) und b) Projektionen entlang [001] der Hochsymmetriemodelle (Al und P fehlgeordnet) von MeALPO-36 als verallgemeinerte Struktur ($Cmcm$) bzw. calciniertem ALPO-5 [24]; c) Projektion der Struktur des Alumosilicats Cancrinit. In a und c repräsentieren die ausgefüllten Kreise Atome auf der Position z und die offenen Kreise Atome auf der Position $z + c/2$ der Elementarzelle. In c stellen die kleineren tetraedisch umgebenen Kreise Al, die größeren Si dar.

mentarzelte angeordnet nahe, von denen aus früheren Adsorptionsmessungen^[10] bekannt ist, daß sie von zwölf tetraedisch umgebenen Atomen begrenzt werden.

Die Ermittlung der 5 Å kurzen c -Achse war besonders hilfreich, da die möglichen Strukturen damit auf die beschränkt sind, die aus Tetraeder-Zickzackketten parallel zur kurzen Achse aufgebaut sind. Solche Strukturen haben auch die Zeolithe Bikitaite^[11], Cancrinit^[12], Theta-1^[13] und ZSM-23^[14] sowie das Alumophosphat ALPO-31^[15]. Eine Analyse möglicher Gerüste mit den entsprechenden Dimensionen und der richtigen Größe und räumlichen Verteilung der eindimensionalen großporigen Kanäle legte eine Struktur mit der idealisierten Symmetrie $Cmcm$ nahe, die in Abbildung 1 a dargestellt ist. (Die Anfangskoordinaten wurden mit der Methode der kleinsten Abstandsquadrate (DLS)^[16] verfeinert und dabei die Bindungslängen und -winkel auf die beschränkt, die für siliciumreiche Zeolithe typisch sind.)

Als nächstes nutzten wir Rechenverfahren, die entwickelt wurden, um bei Festkörpern durch Variation der Strukturparameter die Energie zu minimieren, und wendeten dabei die Methoden an, die sich für die Modellierung der Struktur siliciumreicher Zeolithe als leistungsfähig erwiesen haben^[17]. Wir setzten die Methode METAPOCS^[9, 18] zur Minimierung der Gitterenergie unter konstantem Druck ein, die die Relaxierung von Elementarzeldimensionen und Symmetrieelementen zusätzlich zu der der Atomkoordination ermöglicht. Zuerst ersetzten wir jedes tetraedisch umgebene Atom durch ein Siliciumatom, um das Beibehalten der Al/P-Fehlordnung bezüglich der Fernordnung der Struktur anzunähern. Die resultierende Struktur war weiterhin orthorhombisch ($Cmcm$) und die Atomlagen nur wenig gegenüber den DLS-verfeinerten Werten verändert. Allerdings wissen wir, daß in ALPOs und wahrscheinlich auch in MeALPOs und MeALPSOs, in denen nur wenige Al- durch Me- sowie P- und Al- durch Si-Atome ersetzt sind, die Al- (und Me-) und P-Atome streng in alternierenden Tetraedern angeordnet sind. Deshalb wurde Al und P geordnet in die hochsymmetrische $Cmcm$ -Struktur (unter Brechung der Gleitspiegelsymmetrie) eingebaut und mit den Potentialen für Al und P von van Beest et al.^[19] die Gitterenergie wieder minimiert. Da die Hochsymmetriefform Spiegelebenen senkrecht zu a aufweist, ist nur ein bestimmtes Al/P-Ordnungsschema möglich. Die resultierende trikline Elementarzelle ($a = 13.46$, $b = 22.17$, $c = 5.29$ Å; $\alpha = 90.16$, $\beta = 92.01$, $\gamma = 89.95^\circ$) behält die $C\bar{1}$ -Symmetrie bei und war nahezu pseudomonoklin. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Röntgenbeugungsdiagramme, die mit den Atomkoordinaten und Elementarzeldimensionen der energieminierten „SiO₂“- und „ALPO“-Strukturmodelle simuliert wur-

Tabelle 1. Atomkoordinaten für MeALPO-36 (energieminimiert) unter Verwendung der hypothetischen Endzusammensetzung AlPO₄.

Atom	x	y	z
Al(1)	0.1200	0.9608	0.2681
Al(2)	0.8085	0.8235	0.2714
Al(3)	0.3838	0.7438	0.2749
P(1)	0.8800	0.9587	0.2313
P(2)	0.1905	0.8251	0.2349
P(3)	0.6141	0.7441	0.2240
O(1)	0.1821	0.8924	0.2548
O(2)	0.8235	0.9006	0.2409
O(3)	0.9911	0.9447	0.2466
O(4)	0.1409	0.0008	0.5477
O(5)	0.8592	0.9920	0.9875
O(6)	0.2960	0.8027	0.2602
O(7)	0.6862	0.7962	0.2440
O(8)	0.1486	0.8040	0.9809
O(9)	0.8655	0.2044	0.5554
O(10)	0.8584	0.7990	0.5630
O(11)	0.1290	0.2128	0.9732
O(12)	0.5077	0.7629	0.2457

den, zeigt Abbildung 2a. Sie können mit den experimentellen Röntgenbeugungsmustern des repräsentativen Alumophosphats MgALPSO-36 verglichen werden, die in trockenem Helium in einer speziellen in-situ-Zelle^[20] bei 150 und 375 °C aufgenommen worden waren (Abb. 2b). Die gute Übereinstimmung des Beugungsdiagramms der hochsymmetrischen „SiO₂“-Struktur mit dem bei der hohen Temperatur experimentell erhaltenen ist deutlich. Bei der niedrigeren Temperatur ist jedoch der (131)-Peak aufgespalten ($\Delta 2\theta = 0.375^\circ$), und das ganze Diagramm nähert sich dem an, das aus der energieminierten „ALPO“-Struktur vorausgesagt wurde, obwohl die vorausgesagten Gitterparameter größer sind (etwa 2.5%) als die tatsächlich gemessenen.

Anschließend erfolgte eine Anpassung an das bei der tiefen Temperatur aufgezeichnete Röntgenbeugungsdiagramm nach der Rietveld-Methode^[21, 22] unter Verwendung der Atomkoordinaten aus der „ALPO“-Energeminimierung durch Verfeinerung der Gitter- und thermischen Parameter. Da aus Beugungsexperimenten an Pulvern sehr viel weniger unabhängige Reflexe erhältlich sind als aus Experimenten an Einkristallen, wurde nicht versucht, die 54 unabhängigen Atomkoordinaten zu verfeinern. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Die mittleren Bindungslängen Al-O 1.71(1) und P-O 1.48(1) Å sind innerhalb des experimentellen Fehlers identisch mit den Werten einer Einkristalluntersuchung von AIPO-5^[23]. Für Vergleichszwecke wurde mit derselben Elementarzelle und Raumgruppe, geordnetem Al- und P-Einbau und den Bindungslängen aus der Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung von

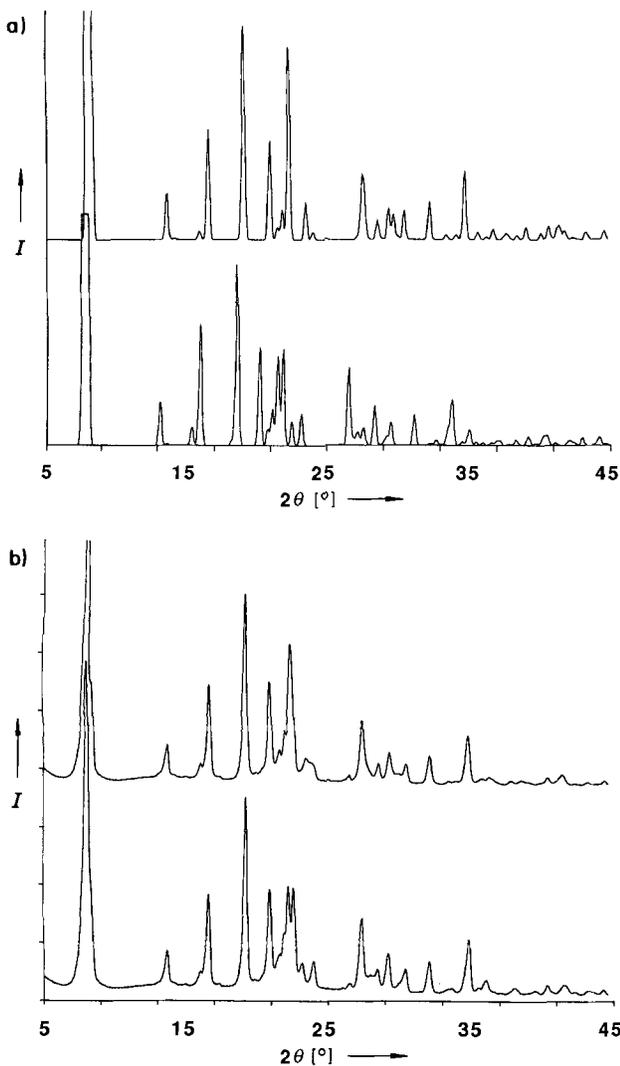


Abb. 2. a) Simulierte Röntgenbeugungsdiagramme von energieminierten SiO_2 - (oben) und ALPO-Strukturen (unten). b) Experimentelle Röntgenbeugungsdiagramme von MgALPO-36 bei 375 (oben) und 150°C (unten). I = Intensität in beliebigen Einheiten.

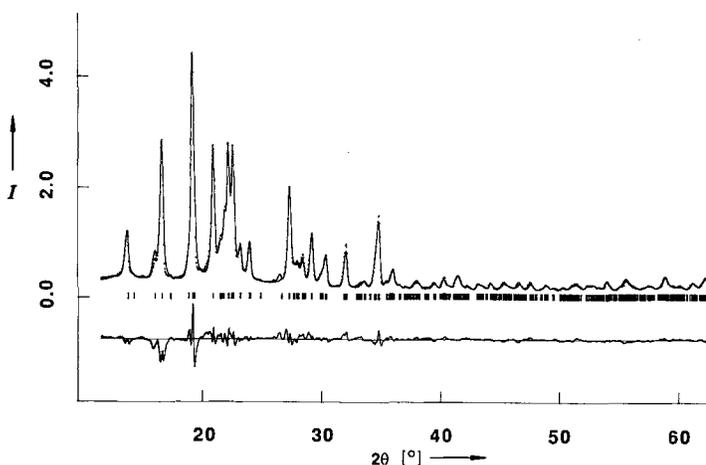


Abb. 3. Experimentelle (gepunktet) und theoretische angepaßte (durchgezogene) Beugungsdiagramme (oben) mit Differenzdiagramm (unten) und Peakmarkern (Mitte) für die Röntgenbeugungsdaten, die bei 150°C aufgenommen wurden, bzw. für die Atomkoordinaten aus der ALPO-Energieminimierung $I = \text{counts} \times 10^{-4}$. Die verfeinerten Parameter der Elementarzelle von MgALPO-36 sind: $a = 13.161(2)$, $b = 21.649(3)$, $c = 5.189(1)$ Å, $\alpha = 89.96(2)$, $\beta = 92.17(2)$, $\gamma = 90.02(3)^\circ$. Die isotropen Temperaturfaktoren (U_i) wurden für die tetraedrisch umgebenen Atome unter der Annahme eines gemeinsamen Wertes und für die Sauerstoffatome als unabhängiger Wert zu 0.015 bzw. 0.030 Å² verfeinert. Der Endwert für den gewichteten R -Faktor (R_{wp}) war 0.098.

ALPO-5^[23] eine DLS-Verfeinerung durchgeführt. Die resultierenden Atomkoordinaten waren innerhalb von 0.06(2) Å für die tetraedrisch umgebenen Atome und 0.10(7) Å für die Sauerstoffatome identisch zu den mit METAPOCS berechneten und paßten gut zu den Röntgenbeugungsdaten ($R_{wp} = 0.112$ gegenüber 0.098 für die energieminierte Struktur).

Das MeALPO-36-Gerüst besteht aus vier- und sechsgliedrigen Ringen und enthält weitporige Kanäle, die von zwölfgliedrigen Ringen begrenzt werden und jeweils zur Hälfte bei $z = 0$ und $z = 1/2$ liegen (Abb. 4). MeALPO-36 und ALPO-5 haben nahezu identische Adsorptionseigenschaften, und ihre Strukturen ähneln sich in der Projektion (Abb. 1a und b^[24]). (Allerdings sind in ALPO-5 die größten Porenöffnungen quasi kreisförmig und die kleinsten quadratisch, während in MeALPO-36 sowohl die größten als auch die kleinsten Öffnungen oval sind.) Auch dem Zeolith Cancrinit (Abb. 1c) ähnelt MeALPO-36 in der Projektion sehr, und ein Alumphosphat mit Cancrinitstruktur könnte leicht auf der (010)-Fläche von MeALPO-36 aufwachsen. Wir untersuchten gerade, ob solche Aufwachsungen Stapelfehler erklären können, die mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) an der (010)-Fläche von ZnALPO-36 festgestellt wurden.

Zwei wesentliche allgemeine Schlüsse können aus diesen Befunden gezogen werden. Erstens, Energieminimierungsverfahren können wahrscheinlich in weitem Umfang auch zur Untersuchung der strukturellen Details anderer Festkörper angewendet werden (unabhängig davon, ob diese uniforme Katalysatoren sind oder nicht), besonders solcher Festkörper, die nur als Pulver verfügbar sind. Details der Abweichung von der idealisierten Symmetrie – in ALPOs als eine Konsequenz der strikten Al/P-Ordnung zu erwarten – können unter Verwendung eines physikalischen Modells eher vorausgesagt werden als unter Zugrundelegung von Beugungsdaten. Es ist zwar für MeALPO-36 möglich, die energieminierte Struktur durch DLS-Modellierung anzunähern; dazu müssen jedoch die Elementarzelle und die Raumgruppe bekannt sein, die nicht immer zweifelsfrei bestimmt werden können. Zweitens, die Kenntnis der dreidimensionalen Struktur von uniformen heterogenen Kataly-

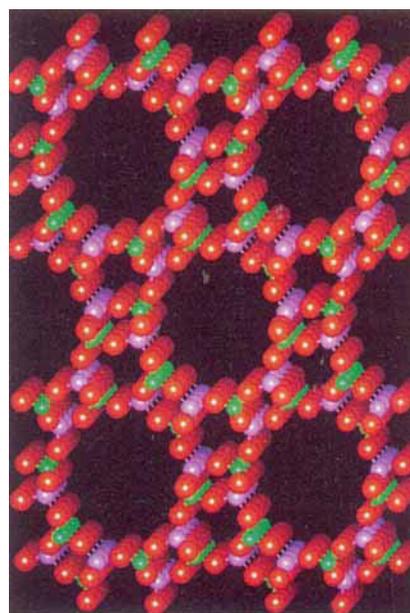


Abb. 4. Die energieminierte „ALPO“-Struktur von MeALPO-36, Me = Mg. Man beachte, daß Al und P in den Tetraedern alternieren. Rot = O, grün = P, violett = Al (+ Me in synthetisierten Proben).

satoren wie MeALPO-36 ermöglicht einen weit besseren Einblick in die Eigenschaften des Katalysators als es für nichtuniforme Multikomponenten-Katalysatoren wie einen typischen, auf einen Träger aufgebrachteten Fischer-Tropsch-Katalysator der Fall ist.

Nach Abschluß unserer hier beschriebenen Untersuchungen erfuhren wir von einem bisher noch unveröffentlichten Bericht über die Struktur von MeALPO-36, $\text{Me} = \text{Mg}^{[2,5]}$ mit Details der mittleren ungeordneten Struktur in der Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 13.1$, $b = 21.6$, $c = 5.2$, $\beta = 92.0^\circ$.

Experimentelles

Proben von MgALPO-36, MgALPSO-36 und ZnALPO-36 (unter Einsatz von MgALPO-36-Impfkristallen) wurden aus Gelen mit Tripropylamin als Base [10] durch Erhitzen der Gele in einem Teflon-ausgekleideten Autoklaven 24 h auf 110°C und 22 h auf 150°C erhalten. Die Verhältnisse Mg:Al:P, Mg:Al:P:Si und Zn:Mg:Al:P wurden durch ICP-AE-Spektrometrie zu 0.14:0.86:1.00, 0.04:0.91:0.90:0.15 bzw. 0.04:0.03:0.91:1.01 bestimmt. Das organische Templat wurde durch 12 h Calcinieren an Luft bei 550°C entfernt. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Philips-CM30-Mikroskop bei einer Arbeitsspannung von 300 keV durchgeführt. Für die DLS-Rechnungen, die Stimulationen der Röntgenpulverdiagramme und das Ausdrucken wurde Software von Biosym Technologies Catalysis an einer Silicon Graphics Personal Iris Workstation und für die Energieminimierungen das METAPOCS Programm auf einem CONVEX-C210-Computer verwendet. Die Röntgenbeugungsdiagramme wurden mit einem Flachpräparateträger an dehydratisierten Proben in einer geschlossenen GTP-Zelle im Heliumgasstrom an einem Siemens-D500-Diffraktometer unter Verwendung einer Cu-Röhre (6 kW) mit rotierender Anode (STOE) und eines Nickel-Filter aufgenommen.

Die Pulverdiagrammverfeinerung wurde über den Bereich $2\theta = 11-63^\circ$ mit dem Programm GSAS von Larson und von Dreele [26] vorgenommen.

Eingegangen am 17. Juni 1992 [Z 5409]

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, T. R. Gajeh, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
- [3] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: P. A. Jacobs), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 103.
- [4] J. M. Thomas, Y. Xu, C. R. A. Catlow, J. W. Couves, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 667.
- [5] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1673.
- [6] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1990**, *333*, 173.
- [7] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* **1982**, *8*, 13.
- [8] J. M. Thomas in *Zeolites: facts, figures, future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 3.
- [9] C. R. A. Catlow, A. N. Cormack, F. Theobald, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 195.
- [10] S. T. Wilson, E. M. Flanigen in *Zeolite Synthesis (ACS Symp. Ser. 1989, 398)*, S. 329.
- [11] K. Stahl, A. Kvik, S. Ghose, *Zeolites* **1989**, *9*, 303.
- [12] Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev, I. K. Butikova, I. B. Kobaykov, *Kristallografia* **1981**, *26*, 63.
- [13] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, *Nature* **1985**, *312*, 533.
- [14] P. A. Wright, G. R. Millward, J. M. Thomas, S. A. I. Barri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1117.
- [15] J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Zeolites* **1992**, *12*, 338.
- [16] C. Baerlocher, A. Hepp, W. M. Meier, DLS-76, Handbuch, Institut für Kristallographie und Petrologie, ETH, Zürich, Schweiz, **1977**.
- [17] R. G. Bell, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 782.
- [18] R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *Mol. Simul.* **1989**, *1*, 207.
- [19] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1955.
- [20] P. J. Maddox, J. Stachurski, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 191.
- [21] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [22] J. W. Couves, R. H. Jones, J. M. Thomas, B. J. Smith, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 181.
- [23] J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, J. V. Smith in *Intra-zeolite Chemistry (ACS Symp. Ser. 1983, 218)*, S. 109.
- [24] J. W. Richardson, Jr., J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1469.
- [25] J. V. Smith, J. J. Pluth, K. J. Andries, *Zeolites*, eingereicht (zitiert in *Atlas of Zeolite Structure Types* (Hrsg. W. M. Meier, D. H. Olson), Butterworth-Heinemann, London, **1992**, S. 50).
- [26] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *Generalized Crystal Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, USA **1988**.

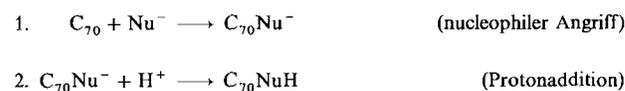
Produktvoraussagen bei nucleophilen Additionen an C_{70}

Von Heinrich R. Karfunkel* und Andreas Hirsch

Versieht man Fullerene mit funktionellen Gruppen, so führt dies zu dreidimensionalen Anordnungen, die bei planaren Arenen oder Heteroarenen nicht möglich sind. Voraussetzung zur Nutzung dieser neuen Möglichkeiten ist eine Kontrolle über den Verlauf der Additionen dieser Gruppen. Neben der Addition von Radikalen^[1], Dienen und 1,3-Dipolen^[2,3] ist die nucleophile Addition mit Alkylolithium- oder Grignard-Verbindungen eine weitere Möglichkeit zur Derivatisierung von Fullerenen^[3,4].

Kürzlich haben wir eine neue Methode zur gezielten nucleophilen Addition an eine einzelne 6-6-„Doppelbindung“ in C_{60} entwickelt (die Bindung, die annelierten Sechsringen gemeinsam ist, wird als 6-6-Bindung bezeichnet)^[5]. Semiempirische quantenmechanische Rechnungen (MOPAC/AM1^[6,7]) stimmten mit den experimentellen Befunden überein: Die 1,2-Addition an die 6-6-Bindung von C_{60} ist, unabhängig vom Nucleophil, energetisch günstiger als jede andere mögliche Addition. Diese Synthesemethode kann auf C_{70} oder andere Fullerene übertragen werden. Bei C_{70} ist die Situation allerdings bereits wesentlich komplexer als bei C_{60} . Die Zahl der prinzipiell möglichen Reaktionsprodukte ist zu groß, um mit chemischer Intuition allein eine sinnvolle Voraussage über die zu erwartenden Reaktionsprodukte zu machen; wir setzen zu diesem Zweck nun auch MO-Berechnungen ein.

Die nucleophile Addition an C_{70} vollzieht sich in zwei Schritten (Schema 1). Dabei lauten die zu beantwortenden Fragen: a) Was sind die wahrscheinlichsten Isomere von $C_{70}\text{NuH}$? b) Ist das Ergebnis in a) von der Natur des Nucleophils abhängig? c) Wie zuverlässig sind diese auf Rechnungen basierenden Voraussagen?



Schema 1.

Wählt man eine vernünftige Fehlertoleranz für die Rechnungen und nimmt man an, daß bei der Protonaddition keine Umlagerungen stattfinden, so lautet die Antwort: Nur zwei (im Falle von $C_{70}t\text{BuH}$ drei) Isomere sind als Additionsprodukt möglich. Diese Isomere sind weitgehend von der Natur des Nucleophils unabhängig. Bei Umlagerungen während der Protonaddition kommt noch eine kleine Zahl von zusätzlich möglichen Isomeren hinzu.

Ein Nomenklatorsystem zur Bezeichnung der verschiedenen Isomere von $C_{70}\text{XY}$, wobei X, Y zwei addierte Gruppen sind, gibt es noch nicht. Aus diesem Grunde führen wir neue Bezeichnungen ein. C_{70} in D_{5h} -Symmetrie hat fünf Sätze äquivalenter Atome, die radial um die Symmetrieachse angeordnet sind. Diese Sätze sind in Abbildung 1 mit e (für äquatorial), 1, 2, 3 und N (für Nordpol) bezeichnet. Für die andere Hemisphäre werden die entsprechenden Sätze äquivalenter Atome mit dem Minuszeichen versehen.

Der erste nucleophile Angriff kann an jedem dieser Sätze stattfinden und führt zu fünf möglichen Isomeren von

[*] Priv.-Doz. Dr. H. R. Karfunkel
Ciba-Geigy AG
R-1008.823, CH-4002 Basel (Schweiz)
Dr. A. Hirsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen