

- [5] J. Stadelhofer, J. Weidlein, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, C1; J. D. Fisher, M. Y. Mei, R. Willet, P. J. Shapiro, *Organometallics* **1994**, *13*, 3324. In dieser Arbeit wird für Al-CH₃ ein ¹³C-NMR-Signal von $\delta = 14.05$ angegeben. Nach unseren Erfahrungen weist reines, petroletherfreies AlCp₂Me kein solches Signal auf.
- [6] Die Reaktion von **1** mit [CPh₃][B(C₆F₅)₄] verläuft weniger übersichtlich; [CPh₃]⁺ abstrahiert anscheinend neben Methyl-Liganden auch Cp.
- [7] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1. T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345.
- [8] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C5; P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2488.
- [9] I. M. Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press, Oxford **1994**, S. 130.
- [10] J. P. Kennedy, B. Iván, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering*, Hanser, München **1991**.
- [11] In Gegenwart von Feuchtigkeit bildet **2** das saure Hydrat B(C₆F₅)₃ · H₂O, das die H⁺-initiierte Bildung von Polyisobuten mit variablem Molekulargewicht auslöst. Spuren von Wasser führen zu sehr kleinen Mengen von hochmolekularem Polyisobuten ($M_n = \text{ca. } 2-3 \times 10^6$), ein für sehr geringe Initiatorkonzentrationen typisches Verhalten.
- [12] Die Polymerisation von Isobuten mit dem System [AlCp(R)Cl]/**2** führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen (R = Me, Et). Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von [AlCpMeCl] mit **2** in CD₂Cl₂ bei -73 °C zeigt, daß sich auch hier als einziges identifizierbares Produkt das [AlCp₂]⁺-Kation bildet, offenbar durch Ligandenaustausch.
- [13] J. L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3290.
- [14] L. Balogh, Z. Fodor, T. Kelen, R. Faust, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4648. Dialkylaluminiumkationen wurden in der Gasphase erzeugt: R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8334.
- [15] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181. Zur Verwendung von Metallalkyl/B(C₆F₅)₃-Systemen zur Ziegler-Polymerisation von Olefinen siehe z. B.: X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; *ibid.* **1994**, *116*, 10015; M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255, zit. Lit.
- [16] Im Verlauf dieser Arbeiten wurde über die kationische Polymerisation von Isobuten mit dem Initiatorsystem [Cp*TiMe₃]/B(C₆F₅)₃ berichtet: F. Barsan, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1065. Die für dieses System berichteten Polyisobutenmolekulargewichte von 3×10^4 (-20 °C) bis 2×10^5 (-78 °C) liegen deutlich unter den mit [AlCp₂]⁺ erzielten Werten.

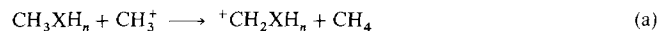
Die π -Donorfähigkeit schwerer Elemente ist nicht geringer**

Jürgen Kapp, Christian Schade, Ahmed M. El-Nahas und Paul von Ragué Schleyer*

Carbenium-Ionen werden sehr stark durch π -Konjugation stabilisiert, z. B. bei der Wechselwirkung zwischen dem nicht besetzten Kohlenstoff-2p-Orbital und den freien Elektronenpaaren stickstoff- oder sauerstoffhaltiger Substituenten^[1-3]. Wie effektiv sind aber Elektronenpaardonor-Substituenten der schwereren Elemente der Gruppen 15–17 im Vergleich zu denen ihrer leichteren Analoga? Seit einiger Zeit ist bekannt, daß die π -Überlappung zwischen Elementen verschiedener Reihen nicht

durch die unterschiedliche Ausdehnung der p-Orbitale reduziert wird^[4].

Die Schlußfolgerungen aus früheren Arbeiten sind widersprüchlich. Während die Aminogruppe der am besten stabilisierende π -Donor-Substituent ist, erscheint unklar, ob Schwefel oder Sauerstoff der bessere π -Donor ist^[5-11]. Die σ_p^+ -Konstanten, PhO = -0.62, PhS = -0.54 und PhSe = -0.47 differieren nur wenig, zeigen jedoch eine Abnahme innerhalb der Gruppe mit steigender Ordnungszahl^[12, 13]. Die berechneten Hydrid-Affinitäten von ⁺CH₂XH (X = O, S, Se, Te) zeigen den gleichen Trend mit einem klaren Unterschied zwischen Sauerstoff und Schwefel^[11]. Ab-initio-Berechnungen ergaben jedoch nach Gleichung (a) Methylstabilisierungsenergien von 52.6, 41.7 und 31.8 kcal mol⁻¹ in der Reihenfolge OH > SeH > SH^[14].



Die wegweisenden massenspektrometrischen Untersuchungen von Taft, Martin und Lampe führten^[2] ebenso wie neuere Experimente^[3] zu Stabilisierungsenergien für α -Halogenmethyl-Kationen, welche in der Gruppe F < Cl < Br < I nach unten *zunehmen*. Dagegen zeigen die Halogen- σ_p^+ -Konstanten (F = -0.07, Cl = 0.11, Br = 0.15 und I = 0.14) die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den Chalkogenen^[15].

Gemäß den vor zehn Jahren von Bernardi et al. durchgeführten ab-initio-Rechnungen sind die Unterschiede zwischen den Methylstabilisierungsenergien durch Elektronenpaardonoren der zweiten und dritten Periode klein innerhalb einer Gruppe, jedoch deutlicher ausgeprägt entlang einer Reihe^[9]. Wir haben nun die bisherigen Betrachtungen erweitert und alle Gruppe-15–17- π -Donoren der ersten fünf Reihen auf hohem ab-initio-Niveau untersucht. Unser Ziel war es, den methylstabilisierenden Einfluß der leichten und schweren Elemente zu vergleichen. Eine schematische Übersicht der untersuchten Strukturen ist in Abbildung 1 dargestellt: Neutrale Stammverbindungen **15** und **15p** mit ebenen XH₂-Einheiten (Gruppe 15), **16** (Gruppe 16), und **17** (Gruppe 17), ebenso wie die entsprechenden Kationen **15⁺**, **16⁺**, und **17⁺**.

Alle Strukturen wurden mit dem GAUSSIAN94-Programm auf RMP2-FC-Niveau optimiert^[16]. Verfeinerte Ergebnisse erhielten wir durch QCISD(T)-Einzelpunkt-Berechnungen auf den MP2-optimierten Strukturen. Standard-Basisätze wurden für Moleküle, welche Elemente von Wasserstoff bis Chlor enthalten, bei den Optimierungen, Frequenz (6-31 + G*) und den Einzelpunkt-Rechnungen (6-31 + + G**) eingesetzt. Pseudopotentiale (PSP) dienen als Ersatz für die Rumpfelektronen der Moleküle mit schweren Elementen: Ein 4-Ve-PSP (Ve = Valenzelektron) für Kohlenstoff und 5- bis 7-Ve-PSP für Se–Br und Te–I, in Kombination mit den entsprechenden DZ + P-Basisätzen^[17, 18]. Atomladungen, Bindungsordnungen und Orbitalbesetzungen wurden aus den QCISD(T)-Einzelpunkt-Berechnungen nach der NBO-Analyse von Reed und Weinhold erhalten^[19].

Die ⁺CH₂-XH₂-Kationen (X = N, P, As, Sb) bevorzugen die planaren Strukturen **15⁺**. Deren isodesmische Methylstabilisierungsenergien [MSEs, Gl. (a)] reduziert sich von 94 kcal mol⁻¹ für NH₂ auf 45 kcal mol⁻¹ für SbH₂ (Tabelle 1, Spalte 1); obwohl insgesamt groß, nehmen diese MSEs wegen der Planarisierung der XH₂-Substituenten ab (Tabelle 1, Spalte 2)^[20]. So sind auch die Inversionsbarrieren von Ammoniak und Aminen niedrig im Vergleich zu denen von Phosphanen, Arsanen und entsprechenden Verbindungen der schwersten Pnictogene. Die hervorragende Fähigkeit von Stickstoff, als π -Donor zu fungieren, ist, wenigstens zum Teil, darauf zurückzuführen, daß er die optimale planare Konfiguration mit sp²-Hybridisierung leicht einnehmen kann^[4a].

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. J. Kapp, Dr. A. M. El-Nahas^[††]
Computer Chemie Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/859132
E-mail: pvrs@organik.uni-erlangen.de
Dr. C. Schade
BASF AG, Ludwigshafen

[†] Gegenwärtige Adresse:
Chemisches Institut, Fakultät der Wissenschaften
El-Menoufia Universität
Shebin El-Kom (Ägypten)

[**] Die Arbeiten an der Universität Erlangen-Nürnberg wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Convex Computer Corporation gefördert. J. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

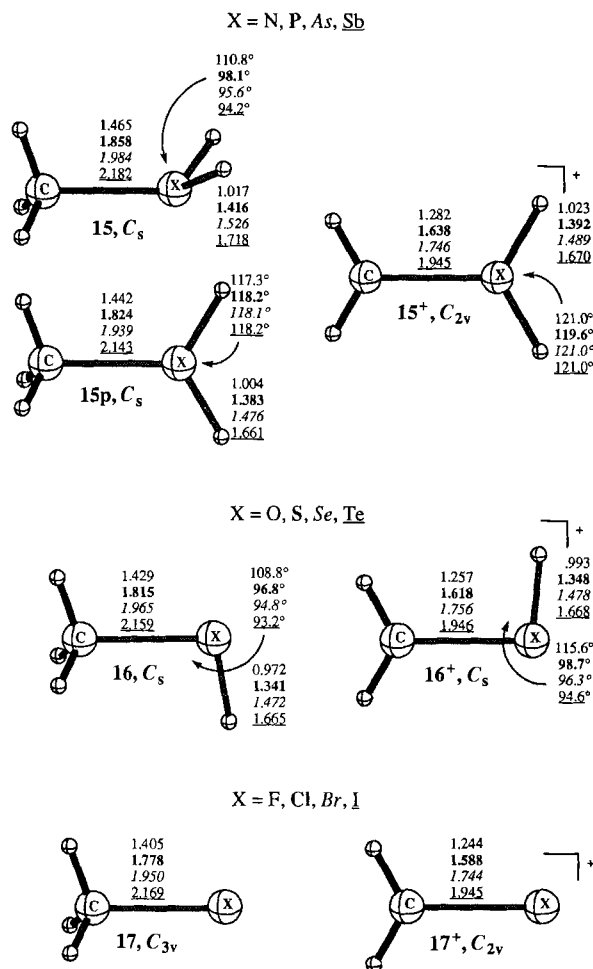


Abb. 1. Schematische Wiedergabe der Strukturen der Neutramoleküle und der Kationen zusammen mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]. **15p**: planare XH_2 -Gruppe.

Tabelle 1. Stabilisierungs- und Planarisierungsenergien sowie Rotationsbarrieren [kcal mol⁻¹] [a].

Spezies	MSE [b]		XH ₂ -Planari-	πSE [c]	XH ₂ -Drehung
	ber.	exp. [d]	sierung 15 → 15p		(90°)
CH ₃ NH ₂			4.23		
CH ₂ NH ₂ ⁺	-93.94	-95 ± 0.6		-98.18	77.95
CH ₃ PH ₂			35.54		
CH ₂ PH ₂ ⁺	-61.38			-96.93	97.70
CH ₃ AsH ₂			45.10		
CH ₂ AsH ₂ ⁺	-50.68			-95.79	95.74
CH ₃ SbH ₂			48.42		
CH ₂ SbH ₂ ⁺	-45.19			-93.61	[e]
CH ₂ OH ⁺	-59.73	-63 ± 0.6		-59.73	[f]
CH ₂ SH ⁺	-63.69	-68 ± 0.6		-63.69	51.97
CH ₂ SeH ⁺	-63.29			-63.29	[g]
CH ₂ TeH ⁺	-66.24			-66.24	[g]
CH ₂ F ⁺	-17.96	-21 ± 0.5		-17.96	
CH ₂ Cl ⁺	-31.29	-30 ± 0.6		-31.29	
CH ₂ Br ⁺	-31.81	-36 ± 0.8		-31.81	
CH ₂ I ⁺	-38.14	-37 ± 0.7 [h]		-38.14	

[a] Alle berechneten Energien auf QCISD(T)/DZ++PP//MP2(FC)/DZ+P-Niveau mit ZPE-Korrektur. [b] Gruppe 15: relativ **15**. [c] Gruppe 15: relativ **15p**. Gruppen 16 und 17: MSE = πSE. [d] Lit. [3]. [e] Nicht stabil wegen intramolekularem Elektronentransfer. [f] Nimmt C_{2v}-Symmetrie ein. [g] Hydrid-Übertragung unter Bildung von H-verbrücktem H₃CX⁺. [h] a) L. Andrews, J. M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1950; b) J. J. DeCorpo, D. A. Bafus, J. L. Franklin, *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 125.

Gleichwohl waren wir an der *inhärenten* Donorfähigkeit der schweren Elemente der Gruppe 15 interessiert, obwohl die idealisierten π-Wechselwirkungen nur von geringer praktischer Bedeutung sein dürften. Der komplizierende Planarisierungseinfluß kann beseitigt und die „reinen“ π-Wechselwirkung besser eingeschätzt werden, wenn in Gleichung (a) die *planaren* CXH₂-Konformere **15p** der Referenz-CH₃XH₂-Systeme verwendet werden. Diese Beträge der π-Stabilisierungsenergie (πSE, fett gedruckt in Tabelle 1) sind wesentlich größer als die MSEs für X = P, As und Sb. Überraschenderweise ergeben sich nahezu gleiche πSEs für N, P, As und Sb! Bei Chalkogen- und Halogen-substituenten tritt das Planarisierungsproblem natürlich nicht auf. In den günstigsten Geometrien ist immer ein reines p-Orbital für die donierende π-Wechselwirkung mit dem Carbokation-Zentrum verfügbar. In der Tat sind die πSEs (welche für die Gruppen 16 und 17 identisch mit der MSE sind) nahezu gleich innerhalb einer betrachteten Gruppe und folgen der Reihe Pnictogene > Chalkogene > Halogene (Tabelle 1, Spalte 3)!

Die berechneten MSEs stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten überein (Tabelle 1, Spalte 1)^[2, 3], jedoch ist ein kompletter Satz von MSEs nur für die Gruppe 17 verfügbar. Diese steigen ebenso wie die berechneten Werte von etwa 20 kcal mol⁻¹ für F auf ungefähr das Doppelte für I an. Im Gegensatz zu früheren Befunden^[5, 8, 9, 11] sind die schwereren Chalkogene bessere π-Donoren als Sauerstoff, obwohl der Gruppe-16-MSE-Wertebereich mit 59 bis 66 kcal mol⁻¹ viel kleiner als der in Gruppe 17 ist.

Ebenfalls vorhandene induktive σ-Effekte können durch Korrelation mit der Allred-Rochow-Elektro negativität der Substituenten abgeschätzt werden. Allerdings zeigen die πSEs [Gl. (a)] für jede Gruppe nur einen geringen Einfluß der Elektro negativität (Abb. 2). Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß die stabilisie-

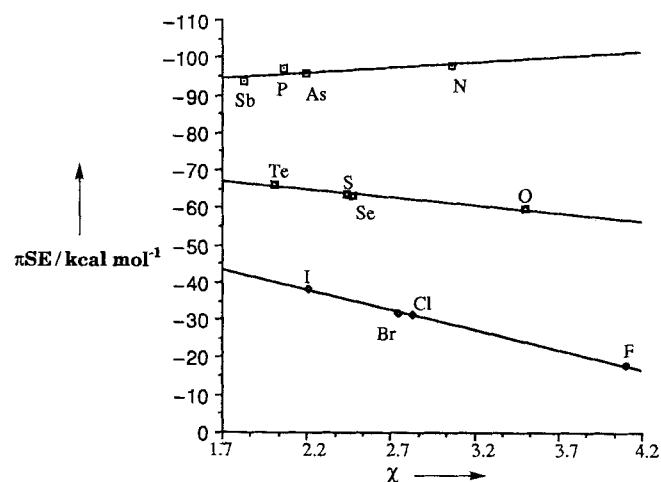


Abb. 2. $^+\text{CH}_2\text{-XH}_2$ -π-Stabilisierungsenergien πSE [kcal mol⁻¹] [QCISD(T)/DZ++PP//MP2/DZ+P+ZPE, Gl. (a), siehe auch Tabelle 1, Spalte 3] als Funktion der Elektro negativität χ von X.

renden π-Wechselwirkungen zwischen dem sehr starken π-Acceptor CH₂⁺ und dem benachbarten p-Elektronenpaar eines Substituenten unabhängig davon sind, in welcher Reihe des Periodensystems der Substituent steht. Aus diesem Grund sind, wie bereits von Bernardi^[9] angenommen, Heteroatome höherer Perioden ebenso effektive π-Donoren wie ihre Gegenstücke der ersten Reihen. In der Gruppe 15 reduziert sich die Nettostabilisierung (N > P > As > Sb) hauptsächlich wegen der energetisch aufwendigen XH₂-Planarisierung **15** → **15p**^[8-10, 20].

Die Barrieren für die 90°-Drehung der planaren XH_2 -Fragmente der Gruppe 15 deuten ebenfalls starke π -Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoff-2p-Orbital und dem freien Elektronenpaar des Substituenten (Tabelle 1, Spalte 4) an: Sie steigen von $78.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{X} = \text{N}$) auf 97.7 ($\text{X} = \text{P}$) und $95.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{X} = \text{As}$) und zeigen, daß wirksame π -Bindungen in den $^+\text{CH}_2\text{-XH}_2$ -Grundzuständen in gleichem Ausmaß vorhanden sind^[21].

Die Energien der 90°-Drehung der XH -Gruppe ($\text{X} = \text{O-Te}$) sollten ebenfalls die Größenordnung der π -Wechselwirkung zeigen. Jedoch konnte nur die gedrehte Struktur der Schwefelverbindung, die um 52 kcal mol^{-1} weniger stabil als planares $^+\text{H}_2\text{CSH}$ ist (Tabelle 1, Spalte 4), lokalisiert werden. Das um 90° gedrehte $^+\text{H}_2\text{COH}$ optimiert dagegen direkt zu einer Struktur mit $\text{C}_2\text{-Symmetrie}$ und linearer C-O-H-Gruppe . Sauerstoff ist also problemlos in der Lage, eine sp-Hybridisierung mit zwei freien p-Elektronenpaaren im Übergangszustand anzunehmen (ähnlich der geringen NH_2 -Planarisierungsenergie) und damit als zweiseitiger π -Donor^[22] zu fungieren. Die gedrehten Konformere von $^+\text{H}_2\text{CSeH}$ und $^+\text{H}_2\text{CTeH}$ lagern in H-verbrückte Strukturen um, welche sich als „side-on“ protoniertes $\text{H}_2\text{Se=O}$ und $\text{H}_2\text{Te=O}$ auffassen lassen.

Auch die natürlichen Atomladungen und Orbitalbesetzungen geben starke π -Wechselwirkungen in allen Kationen wieder: Während der σ -Ladungstransfer zwischen X und C von der Elektronegativität des Heteroatoms abhängt, wird beträchtliche Ladungsdichte in das formal nicht besetzte Kohlenstoff-2p-Orbital über die π -Bindungen verschoben ($0.32 e^-$, $\text{X} = \text{F}$, bis $1.01 e^-$, $\text{X} = \text{Sb}$). Andere Wechselwirkungen, wie Hyperkonjugation zwischen den $\sigma_{\text{X-H}}$ -Bindungen oder X-Elektronenpaaren und $\sigma_{\text{C-H}}^*$ -Bindungen, sind von untergeordneter Bedeutung. Eine detaillierte Analyse der Hyperkonjugationsbeiträge^[23] zeigt, daß die Größen dieser Wechselwirkung in $\text{CH}_3\text{-XH}_n$ und $^+\text{CH}_2\text{-XH}_n$ sehr ähnlich sind und sich in Gleichung (a) kompensieren. Die übrigen, vernachlässigbar kleinen Differenzen werden von den π -Effekten bei weitem überwogen. Sowohl Bindungsordnungen als auch Atomladungen legen nahe, daß diese Kationen als Iminium-Resonanzstrukturen $\text{CH}_2=\text{XH}_n^+$ zu verstehen sind. Die C-X-Bindungsordnungen nach Wiberg (WBI) sind für alle Kationen von gleicher Größenordnung (WBI 1.5–1.75); nur $^+\text{H}_2\text{C-F}$ hat mit 1.23 einen etwas geringeren WBI.

In den Kationen sind alle C-X-Bindungsängen im Vergleich zu denen der $\text{CH}_3\text{-XH}_n$ -Referenzverbindungen verkürzt. Überraschenderweise korrelieren die C-X-Abstände in den Neutalmolekülen und in den Kationen hervorragend miteinander [Abb. 1 und 3, Gl. (b)]! Folglich steht die Verkürzung

$$d_{\text{C-X}^+} = 0.92 d_{\text{C-X}} - 6.2 \text{ pm} \quad (\text{b})$$

der C-X-Bindung beim Übergang der Neutralverbindung zum Kation in keiner Beziehung zur Größe der πSE . Beispielsweise sind die C-X-Bindungsängen in der Reihe CH_3SbH_2 , CH_3TeH und CH_3I (214.3, 215.9 bzw. 216.9 pm) und in der Reihe $^+\text{CH}_2\text{SbH}_2$, $^+\text{CH}_2\text{TeH}$ und $^+\text{CH}_2\text{I}$ (194.5, 194.6 bzw. 194.5 pm) nahezu gleich, trotz sehr großer πSE -Differenzen.

Während es bereits lange bekannt ist, daß die π -Wechselwirkung zwischen einem freien p-Elektronenpaar und dem unbesetzten Orbital eines benachbarten Carbokation-Zentrums stark stabilisierend ist, konnten wir zeigen, daß die Größe nur zu einem bemerkenswert kleinen Teil davon abhängt, zu welcher Periode der Elektronenpaardonor gehört. Im Gegensatz zu der immer noch üblichen Fehleinschätzung, daß 2p-3/4/5p-Überlappungen unwirksam sind, betont unsere vergleichende Studie

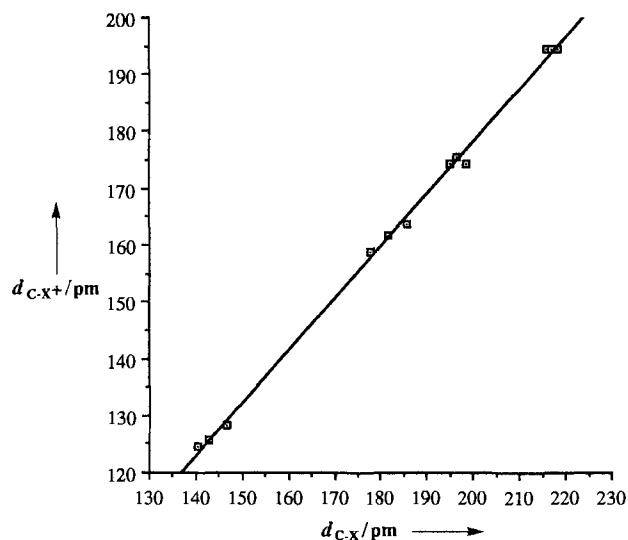


Abb. 3. C-X-Bindungsängen [pm] der Kationen ($d_{\text{C-X}^+}$) im Vergleich zu denen der neutralen Verbindungen ($d_{\text{C-X}}$) [MP2/DZ+P, siehe Abb. 1].

nachdrücklich, daß die inhärenten π -Donor-Eigenschaften der schwereren Elemente genauso groß oder sogar noch größer als die ihrer Gegenstücke der zweiten Reihe sind.

Eingegangen am 19. März 1996 [Z 8947]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Carbokationen • Konjugation • Theoretische Chemie

- [1] a) *Carbonium Ions*, Vol. I–V (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1976; b) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1985; c) *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. 1952–, Band E19c (Hrsg.: M. Hanack), 1990; d) M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, *Chem. Rev.* 1991, 91, 375.
- [2] R. W. Taft, R. H. Martin, F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2490.
- [3] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. 1, 1988.
- [4] a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 1984, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 272; b) M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5217.
- [5] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1988, 625.
- [6] J. K. Pau, M. B. Ruggera, J. K. Kim, M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4242.
- [7] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 1987, 59, 1647.
- [8] J. C. White, R. J. Cave, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6308.
- [9] F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5395.
- [10] A. M. Aissani, J. C. Baum, R. F. Langer, J. L. Ginsburg, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 532.
- [11] P. G. Jasien, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 2984.
- [12] R. A. McClelland, M. Leung, *J. Org. Chem.* 1980, 45, 187. Substituenten mit einem freien Elektronenpaar an dem Atom, das an einen Benzolring gebunden ist, können mit ungesättigten Atomen in *para*-Position des Rings in Wechselwirkung treten (Resonanzstabilisierung). Daher wurde eine spezielle Substituentenkonstante σ_p^+ anhand der Solvolysen von Cumylchloriden definiert. Negativere Werte von σ_p^+ deuten auf eine stärkere Stabilisierung des intermediären Carbokations hin (d. h. schnellere Solvolyse).
- [13] V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 1977, 10, 252.
- [14] C. F. Rodriguez, A. C. Hopkinson, *J. Mol. Struct.* 1987, 152, 55.
- [15] C. D. Johnson, *The Hammett Equation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1973, S. 33.
- [16] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [17] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1993, 80, 1431.
- [18] d-Polarisierungs-Funktionen aus *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, 1984.
- [19] A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899.
- [20] C. Schade, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1399.

- [21] In der gedrehten C_{2v} -Struktur von ${}^+CH_2-SbH_2$ kommt es wegen des großen C-Sb-Elektronen negativitätsunterschieds zu einem intramolekularen Elektronentransfer unter Bildung von ${}^+CH_2-SbH_2^+$. Der Biradikal-Singulett-Charakter dieser Spezies kann durch Eindeterminanten-Verfahren wie MP2 nicht richtig beschrieben werden.
- [22] Das unterschiedliche Verhalten von S und O in den rechtwinklig verdrehten Übergangszuständen der isoelektronischen H_2BXH -Systeme wurde untersucht von: a) E. Magnusson, *Austr. J. Chem.* **1986**, *39*, 735. b) M. T. Ashby, N. A. Sheshtawy, *Organometallics* **1994**, *13*, 236. Die H_2B -Gruppe ist jedoch ein schwächerer π -Acceptor als ${}^+H_2C$, daher nimmt der H_2BOH -Übergangszustand nicht C_{2v} -Symmetrie an.
- [23] Erhalten aus der störungstheoretischen Behandlung zweiter Ordnung der Wellenfunktion in der NBO-Analyse.

Mikroporöse Mischoxide – Katalysatoren mit einstellbarer Oberflächenpolarität**

Stephan Klein und Wilhelm F. Maier*

Die Optimierung von Reaktionsbedingungen und heterogenen Katalysatoren sind nach wie vor Hoffnungsträger für die Erhöhung der Selektivität in chemischen Produktionsprozessen. Der Oberflächenpolarität des Katalysators kam dabei bislang eine untergeordnete Bedeutung zu. Es gibt weder detaillierte Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen katalytischer Reaktion und Oberflächenpolarität noch gibt es Katalysatoren, deren Oberflächenpolarität über einen weiten Bereich unabhängig von katalytisch aktiven Zentren gezielt eingestellt werden kann.

Am Beispiel von Ti/Si-Mischoxiden zeigen wir hier erstmals die Herstellung mikroporöser Mischoxiddkatalysatoren mit kontrollierbarer Oberflächenpolarität und den Effekt dieser Oberflächenpolarität auf ausgewählte selektive Oxidationsreaktionen. Isolierte Ti^{4+} -Zentren in einer SiO_2 -Matrix sind aktive Zentren für die selektive Oxidation organischer Substrate mit peroxidischen Oxidantien^[1]. Während kristalline Ti-Zeolithe, z. B. TS-1, Katalysatoren für selektive Oxidationen mit wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen sind, aber organische Hydroperoxide, z. B. *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) nicht als Oxidantien nutzen können, sind die amorphen TiO_2 - SiO_2 -Oxide sehr gute Katalysatoren für selektive Oxidationen mit TBHP, aber nicht mit Wasserstoffperoxid^[2]. Diese Unterschiede im katalytischen Verhalten werden den Unterschieden in der Oberflächenpolarität der hydrophoben Silicalite und hydrophilen amorphen Mischoxide bzw. geometrischen Einschränkungen bei der Bildung des Übergangszustandes zugeschrieben. Eine Ausnahme scheint ein TiO_2 - SiO_2 -Oxid mit bimodaler Porenverteilung und unbekannter Oberflächenpolarität zu sein, das ein aktiver Katalysator der Oxidation von Aromaten mit Wasserstoffperoxid ist^[3].

Wie wir kürzlich zeigen konnten, können mit einem speziell abgestimmten Sol-Gel-Prozeß unter Verzicht auf Templatmoleküle und hydrothermale Synthesebedingungen amorphe, mikroporöse Mischoxide auf SiO_2 -Basis hergestellt werden, die sowohl saure als auch Redox-Reaktionen^[4] formselektiv katalysieren^[5].

Es ist uns nun gelungen, dieses Synthesekonzept auf die Herstellung von mikroporösen Mischoxiden zu übertragen, in denen ein beliebig einstellbarer Anteil der Siliciumzentren eine Alkylgruppe trägt^[6]. Diese nichthydrolysierbare organische Gruppe ersetzt formal eine sich sonst bildende Hydroxygruppe im Mischoxid und beeinflusst daher die Oberflächenpolarität im fertigen Katalysator.

Im folgenden werden diese amorphen mikroporösen Mischoxide (AMM) als $AMM-M_x(SiAlkyl)_ySi$ bezeichnet. Dabei steht Si für das Matrixmaterial SiO_2 , x für den Metallatomgehalt (Atom-%) an katalytisch aktiven Metallzentren M und $(SiAlkyl)_y$ für den Anteil (Atom-%) an Alkyltrialkoxysilan. Ein Material mit der Bezeichnung $AMM-Ti_1(SiMe)_2Si$ weist demnach die Zusammensetzung $1 TiO_2 : 25 H_3CSiO_{1,5} : 74 SiO_2$ auf. Neben dem Katalysator mit 1% Ti-Gehalt (bezogen auf die Anzahl Gerüstatoome) gelingt auch der Einbau höherer Ti-Gehalte sowie der von Al, Zr, Sn, und V in solche Hybridoxide, wobei sowohl der Metall-, als auch der Alkylanteil über weite Bereiche variiert werden können^[7].

Nachfolgend werden beispielhaft die Untersuchungen an TiO_2 -haltigen Mischoxiden dieses Typs geschildert. Ar-Adsorptions-Desorptions-Isothermen belegen die enge Mikroporenverteilung, die wir bereits mehrmals für die alkylfreien Mischoxide vorgestellt haben^[4, 5, 8]. Die Maxima der Porengrößenverteilungen (Methode nach Horváth und Kawazoe) alkylhaltiger Mischoxide sind mit Werten von ca. 0.7 nm denen der alkylfreien Vergleichsproben ähnlich und liegen im Bereich der Porenverteilungen großporiger Zeolithe. Die Schärfe der Porengrößenverteilung fällt dabei leicht mit zunehmendem Methylgehalt, wie aus den Sorptionsdaten der Reihe $AMM-Ti_1(SiMe)_ySi$ mit $0 < y < 45$ zu erkennen ist (Tabelle 1), während

Tabelle 1. Spezifische Oberflächen S_{BET} , Maxima der Porendurchmesserverteilungen D_{max} (Methode nach Horváth-Kawazoe) und Halbwertsbreite der Verteilung δ der $AMM-Ti_1(SiMe)_ySi$ -Materialien. Ermittlung der Daten aus Ar-Adsorptionen bei 77 K.

Material AMM-	S_{BET} [$m^2 g^{-1}$]	D_{max} [nm]	δ [nm]
Ti_1Si	585	0.73	0.12
$Ti_1(SiMe)_5Si$	489	0.74	0.07
$Ti_1(SiMe)_{10}Si$	627	0.73	0.06
$Ti_1(SiMe)_{15}Si$	527	0.73	0.09
$Ti_1(SiMe)_{20}Si$	545	0.72	0.07
$Ti_1(SiMe)_{25}Si$	532	0.73	0.11
$Ti_1(SiMe)_{30}Si$	539	0.74	0.36
$Ti_1(SiMe)_{35}Si$	575	0.74	0.35
$Ti_1(SiMe)_{40}Si$	625	0.73	0.30
$Ti_1(SiMe)_{45}Si$	574	0.72	0.20
$Ti_1(SiMe)_{50}Si$	580	0.73	0.17

gleichbleibend hohe BET-Oberflächen zu verzeichnen sind. Weil die Materialien ausschließlich mikroporös sind, sollten die Absolutwerte der BET-Messungen in Tabelle 1 nur zum Vergleich untereinander verwendet und mit Vorbehalt bewertet werden. Mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) konnten keine mikrokristallinen Bereiche gefunden werden. Die amorphe Struktur der Materialien erstreckt sich somit bis in den Subnanometerbereich. Die durch Röntgenrückstreuungsanalysen (EDX) bestimmte Elementzusammensetzung großer Probenkompartimente im μm -Bereich ähnelt solchen im nm-Bereich, was die homogene Elementverteilung belegt und Domänenbildung ausschließt. Ebenso wie bei den methyllfreien $AMM-Ti_1Si$ -Materialien^[5] bestätigt die trotz sehr niedrigen Ti-Gehaltes deutlich erkennbare IR-Bande bei $960 cm^{-1}$ aus

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. S. Klein
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2987
E-mail: maier@dsa.mpi-muelheim.mpg.de

[**] S. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium und W. F. M. dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG für Unterstützung. Wir danken Prof. J. Martens (COK Leuven) für Diskussionen und für eine Probe TS-1-Katalysator (1% Ti-Gehalt).