

Das *tert*-Butylkation in H-Zeolithen: Deprotonierung zu Isobuten und Umwandlung in Oberflächenalkoxide**

Christian Tuma, Torsten Kerber und Joachim Sauer*

Es gibt ein fortwährendes Interesse an der Erforschung der Reaktionsmechanismen für die Synthese und Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in sauren Zeolith-Katalysatoren. Ursprünglich wurde angenommen, dass diese Reaktionen den bekannten Mechanismen der Chemie in supersauren Medien folgen würden und somit Carbokationen als Intermediate gebildet werden.^[1] Die Existenz von Carbeniumionen konnte bisher durch NMR-,^[2] UV/Vis-^[3] und IR-Spektroskopie^[4,5] sowie rechnergestützte Techniken^[6] nur für cyclische Alkenyl- oder aromatische Carbeniumionen nachgewiesen werden, nicht aber für Carbeniumionen, die von kleinen Alkenen abgeleitet sind. Diese bilden vielmehr mit an der Oberfläche vorhandenen Sauerstoffatomen Alkoholate.^[7-9] Nicholas und Haw folgerten, dass stabile Carbeniumionen in Zeolithen durch NMR-Spektroskopie beobachtet werden können, wenn die Ausgangsstoff (aus der das Carbeniumion durch Protonierung erhalten wird) eine Protonenaffinität von mindestens 875 kJ mol⁻¹ hat.^[10] Quantenchemische Studien zeigten, dass diese Aussage weiter verallgemeinert werden kann: Der Protonentransfer von einem H-Zeolith auf ein Molekül^[6] oder einen molekularen Cluster^[11] findet statt, wenn dessen Protonenaffinität größer oder gleich der von Ammoniak (854 kJ mol⁻¹) ist.^[12]

Ein offensichtlicher Kandidat für ein stabiles, nicht-cyclisches Carbeniumion ist das *tert*-Butylkation, das in supersauren Medien beobachtet wird. Allerdings ist es wegen der Protonenaffinität von Isobuten (802 kJ mol⁻¹)^[13] nicht sehr wahrscheinlich, dass es in Zeolithen existieren könnte.^[12] Die Bildung kann durch Protonierung von Isobuten oder als Zwischenprodukt erfolgen.^[14,15] Bisher verliefen jedoch alle Versuche eines experimentellen Nachweises für das *tert*-Butylkation einerseits oder das Alkoholat andererseits erfolglos.^[16,17] In mehreren quantenchemischen Studien wurde unter Verwendung von Standard-Dichtefunktionaltheorie (DFT) das *tert*-Butylkation in Zeolithen als stationärer Punkt lokalisiert.^[18-21] Allerdings wurde nur für H-Mordenit^[20] und H-Ferrierit^[22] bewiesen (per Schwingungsanalyse), dass das

Kation tatsächlich ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche ist.

Nach diesen Berechnungen ist das *tert*-Butylkation **1**, wie in Abbildung 1 dargestellt, eine metastabile Zwischenstufe mit einer Stabilität zwischen der des *tert*-Butoxids **2** und des Isobutoxids **3**.

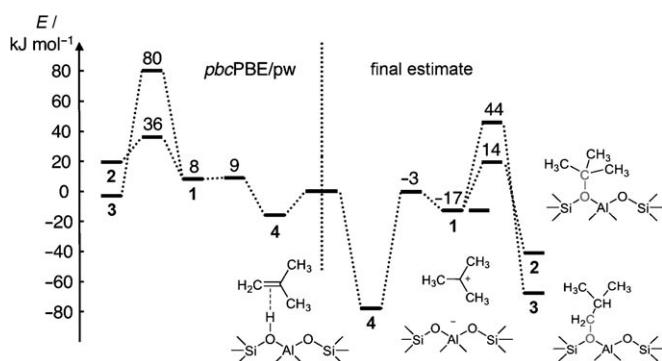


Abbildung 1. Energiehyperfläche für das System Isobuten/H-Ferrierit, berechnet mit PBE (links) und der Hybrid-MP2:PBE-Methode („final estimate“, rechts).

Es konnte anschließend gezeigt werden,^[22-24] dass zuverlässige Werte für die Reaktionsenergien von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen nur berechnet werden können, wenn zwei Probleme der derzeit verwendeten Dichtefunktionale besonders betrachtet werden: Beiträge zur Dispersionsenergie für Adsorptionsenergien und die Self-Interaction-Correction (SIC) von gradientenkorrigierten Dichtefunktionalen, die zu einer Überstabilisierung von polaren Strukturen wie den Carbeniumionen in Zeolithen führt. Basierend auf der Hybrid-MP2:DFT-Methode,^[25] die die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) für das Reaktionszentrum mit DFT-Rechnungen für die vollständige periodische Struktur kombiniert, wurde eine Multi-Level-Methode entwickelt, die Ergebnisse in MP2-Qualität für die gesamte periodische Struktur berechnen kann.^[22] Mithilfe dieser Methode wurde eine Adsorptionsenergie von 77 kJ mol⁻¹ für Isobuten in H-Ferrierit (H-FER) berechnet. Das *tert*-Butylcarbeniumion (**1**) ist 60 kJ mol⁻¹ weniger stabil als das adsorbierte Isobuten (**4**) sowie 24 bzw. 51 kJ mol⁻¹ weniger stabil als das *tert*-Butoxid (**2**) und das Isobutoxid (**3**) (rechter Teil der Abbildung 1). Dennoch könnte **1** als ein Zwischenprodukt z. B. bei der Skelettisomerisierung von Buten^[15] oder durch die Umsetzung von *tert*-Butylhalogeniden mit Alkalimetallzeolithen (Zeolithen, bei denen Protonen durch Alkalimetallionen ausgetauscht wurden) entstehen.^[14] Die Lebens-

[*] Dr. C. Tuma, T. Kerber, Prof. Dr. J. Sauer
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7136
E-Mail: sek.qc@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt (SPP 1155). Wir danken auch dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) für die bereitgestellte Computerzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200907015> zu finden.

Tabelle 1: Beiträge zu intrinsischen Energie- und Enthalpiebarrieren und zu Reaktionsenergien und -enthalpien [kJ mol^{-1}].^[a]

Energiebarrieren	4/1-1	2/1-1	3/1-1	1-4	1-2	1-3
1 PBE/pw(pbc)	1.6	28.1	72.1	24.5 ^[b]	-11.7 ^[b]	12.7 ^[b]
2 MP2/TZVP(P):PBE/pw	7.1	12.8	57.0	63.5 ^[b]	52.3 ^[b]	66.7 ^[b]
3 „periodic model corr.“	-1.8	4.3	-1.2	-2.8	-3.2	2.9
4 CBS-Korr.	7.1	17.6	3.7	3.6 ^[b]	-22.2 ^[b]	-15.2 ^[b]
5 CCSD(T)-MP2, TZVP, 6T _{9H}	1.4	-3.3	1.6	-4.1 ^[b]	-3.2 ^[b]	-3.7 ^[b]
6 „final estimate“	13.8	31.5	61.1	60.1	23.6	50.7
7 Differenz zu PBE	12.3	3.3	-11.0	35.6	35.4	38.0
8 ZPVE [PBE/pw(pbc)] ^[c]	3.7	13.1	10.4	-11.8	-21.1	-19.0
9 $H_{298} - E[\text{PBE/pw(pbc)}]$ ^[d]	-3.6	4.8	3.3	-8.6	-12.4	-15.1

[a] Die Barrieren der Rückreaktionen können gemäß $E^+(i/1-i) = E^+(i/1-1) + E_R(1-i)$ berechnet werden.
 [b] Werte von Lit. [22] berechnet. [c] Nullpunktsschwingungsenergie. [d] Beitrag zur Enthalpie bei 298 K.

dauer hängt dann von der Barriere zum Isobuten und zu den Alkoholaten ab.

Hier verwenden wir die Hybrid-MP2:DFT-Methode,^[22] um die intrinsische Energiebarrieren $E(i/1-1)$ für $i = 2, 3, 4$ zu berechnen („final estimate“ in Tabelle 1; zusätzlich werden die Ergebnisse für die Reaktionsenergien $E_R(1-i)$ angegeben). Die niedrigste Barriere wurde für die Umwandlung des *tert*-Butylcarbeniumions in Isobuten (14 kJ mol^{-1}) gefunden. Die Barrieren für die Umwandlung des Carbeniumions in das Isobutoxid und das *tert*-Butoxid betragen 31 bzw. 61 kJ mol^{-1} (Abbildung 1).

Die Berechnungen nutzen die gleiche Ferrierit-Doppelzelle ($1897 \times 1426 \times 1501 \text{ pm}$) wie in Lit. [22] und umfassen folgende fünf Schritte:

1) Strukturompierung mit DFT bei Anwendung von periodischen Randbedingungen (periodic boundary conditions, pbc) mit anschließender Frequenzberechnung für die stationären Punkte; damit werden Nullpunktsschwingungsenergien (ZPVE) und Zustandssummen erhalten. Wir verwenden das Perdew-Burke-Ernzerhofer(PBE)-Funktional^[26] mit ebenen Wellen (plane waves, pw) und dem CPMD-Code.^[27]

2) Ausgehend von der vorherigen Struktur erfolgt eine weitere Optimierung mit der Hybrid-MP2:PBE-Methode. Die Energie des gesamten Systems, $E(S)$, wird mit der gleichen „Low-Level“-Methode, die auch in Schritt (1) verwendet wurde, hier PBE/pw(pbc), berechnet. Für ein Clustermodell mit einer endlichen Größe C, hier das $16T_{16H}$ -Modell aus Abbildung 1 in Lit. [22], werden zwei Berechnungen durchgeführt. Zunächst wird die „Low-Level“-Methode (PBE/pw) genutzt und anschließend als „High-Level“-Methode MP2 mit dem TZVP(P)-Basissatz^[22], um die Energiebeiträge $E_{\text{PBE}}(C)$ und $E_{\text{MP2}}(C)$ zu erhalten. Die Optimierung auf der Hybrid-MP2:PBE-Energiehyperfläche (1) erfolgte

$$E_{\text{MP2:PBE}}(C : S) = E_{\text{MP2}}(C) + E_{\text{PBE}}(S) - E_{\text{PBE}}(C) \quad (1)$$

mit dem QMPOOT-Code^[28] mit der Schnittstelle zu CPMD^[27] für PBE-Rechnungen. Für die MP2-Rechnungen wurde das RICC2-Modul^[29] von Turbomole verwendet.

Abbildung 2 zeigt die Übergangsstrukturen **4/1**, **2/1**, und **3/1**, und in Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen angegeben und mit denen der stabilen Strukturen verglichen.

Der Abstand zwischen dem verbückenden Brønsted-Sauerstoffatom und dem nächsten Kohlenstoffatom ist im π -Komplex **4** und im Kation **1** (292 bzw. 290 pm) viel größer als in den kovalent gebundenen Alkoholaten **2** und **3** (161 bzw. 151 pm). In der Übergangsstruktur **4/1** ist dieser Abstand sogar noch kürzer als in den beiden Zwischenprodukten **4** und **1**, während die C-C-Bindungslänge zwischen der der Strukturen **4** und **1** liegt. In allen Übergangsstrukturen sind die

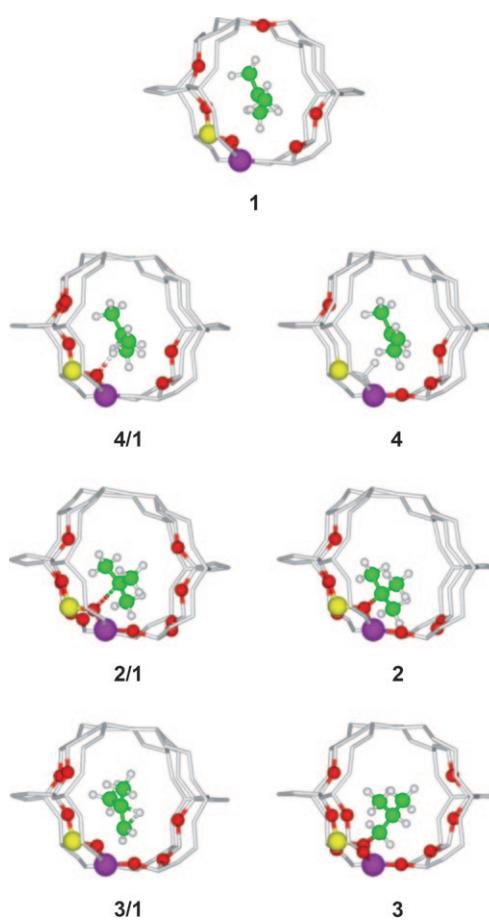


Abbildung 2. Mit der Hybrid-MP2:PBE-Methode optimierte Intermediate und Übergangsstrukturen innerhalb der Pore von H-FER; die roten Sauerstoffatome befinden sich näher als 280 pm zu einem der Atome des Kohlenwasserstoffs (Si gelb, Al magenta, C grün).

C-C-Bindungen um bis zu 14 pm kürzer als eine normale C-C-Bindung.

3) Berechnung der „periodic model correction“: Die Hybrid-MP2:PBE-Energie [Gl. (1)] kann als eine Beschreibung des gesamten Systems auf PBE-Niveau angesehen werden, bei der eine „High-Level“-Korrektur für das Reaktionszentrum hinzugefügt wurde [Gl. (2)].

Tabelle 2: Abstand zwischen dem zeolithischen Brønsted-Sauerstoffatom und dem nächsten Kohlenstoffatom sowie C-C-Bindungslängen [pm] für die Intermediate **1–4** und die Übergangsstrukturen **4/1**, **2/1** und **3/1**.

Abstand	1	4/1	4	2/1	2	3/1	3
O–C	290	285	292	261	161	219	151
C–C	145	140	135	145	151	140	152
	145	147	150	146	152	150	152
	145	147	150	146	152	150	153

$$E_{\text{HL-corr}}(\text{C}) = E_{\text{MP2}}(\text{C}) - E_{\text{PBE}}(\text{C}) \quad (2)$$

Als Funktion der Clustergröße konvergiert diese Differenz abgesehen von einem konstanten Term (der dem SIC-Fehler in PBE zugeordnet wird) asymptotisch (siehe Abbildung 5c in Lit. [22]). $E_{\text{HL-corr}}(\text{C})$ wird an eine Summe von gedämpften $1/R^6$ -Terminen über alle Atompaare angeglichen (fehlende Dispersionbeiträge in PBE). Von den so erhaltenen, nicht übertragbaren Parametern wird die „High-Level“-Korrektur für die periodische Struktur, $E_{\text{HL-corr}}(\text{S})$, berechnet.^[23] Die Differenz (3) definiert die „periodic model correction“.

$$E_{\text{HL-corr}}(\text{S}) - E_{\text{HL-corr}}(\text{C}) \quad (3)$$

Zusammen mit $E_{\text{MP2:PBE}}(\text{C:S})$ schätzt diese Korrektur die MP2-Energie der vollständigen periodischen Struktur für die verwendete Basis ab.

Für die Bildung von **1–4** und **2/1**, **3/1** und **4/1** auf der Oberfläche des Zeolithen aus dem Isobuten in der Gasphase liegen alle Werte zwischen -14 und -21 kJ mol^{-1} (Hintergrundinformationen; Tabelle S1, Zeile 3). Somit sind die in Tabelle 2 gezeigten „periodic model corrections“ für die intrinsischen Barrieren und die Reaktionsenergien sehr klein, zwischen -3.2 und $+4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Damit ist gezeigt, dass der Dispersionbeitrag zur Bindungsenergie für alle Spezies einen ähnlichen Wert hat. Dieser Beitrag dominiert somit die Energiedifferenz $E_{\text{MP2}} - E_{\text{PBE}}$ für Clustergrößen größer als $\text{C} = 16\text{T}_{16\text{H}}$.

4) Korrektur der MP2-Energien für den „basis set superposition error“ (BSSE) und Extrapolation auf das Basissatz-limit (cbs): Die MP2/cbs-Korrekturen schwanken zwischen 15 und 41 kJ mol^{-1} (Tabelle S1, Zeile 4) und können somit bei der Berechnung von intrinsischen Barrieren und Reaktionsenergien nicht vernachlässigt werden.

5) Die Vertrauenswürdigkeit der MP2-Rechnungen wird durch CCSD(T)-Einzelpunktrechnungen überprüft (TZVP-Basisatz, $6\text{T}_{9\text{H}}$ -Modell).^[22] Die Unterschiede sind klein; in absoluten Zahlen kleiner als 7 kJ mol^{-1} für die Bildung der verschiedenen Oberflächenspezies (Tabelle S1, Zeile 5) und höchstens 4.1 kJ mol^{-1} für intrinsische Barrieren und Reaktionsenergien (Tabelle 1). Somit ist gezeigt, dass MP2 eine sehr gute Näherung für die Untersuchung der Protonierung und Alkoholat-Bildung in Zeolithen ist. Eine ähnliche Schlussfolgerung gibt es für die Methylierung von Alkenen in H-Zeolithen.^[24]

Abbildung 1 zeigt, dass sich das mit der Multi-Level-Hybridmethode berechnete („final estimate“) Reaktionsenergioprofil wesentlich von einem mit PBE berechneten Profil

unterscheidet. Die Unterschiede zwischen dem „final estimate“ und PBE (Tabelle S1, Reihe 7) beruhen auf einem Zusammenspiel zwischen fehlender Stabilisierung der Dispersionseffekte in PBE für alle Adsorptionsspezies (somit wird die Differenz negativ) und dem Auftreten stabilisierender SIC-Effekte in PBE für polare Strukturen wie **1** und die Übergangsstrukturen. Dies führt zu einem konstanten PBE-Fehler für die relative Stabilität von **2**, **3** und **4** im Vergleich zu **1**. Die Fehler für die Barrieren, die **1** von **2**, **3** und **4** separieren, variieren zwischen 12 und -11 kJ mol^{-1} (Tabelle 1). Wir schlussfolgern daraus, dass von der rechnerisch effizienten PBE + Dispersionsmethode^[23,30] keine verlässlichen Ergebnisse für die Berechnung von relativen Reaktionsenergien und Barrieren zu erwarten sind, da diese Methode zwar die fehlende Dispersion korrigiert, aber nicht den SIC-Fehler; siehe Lit. [24].

Somit wird das *tert*-Butylcarbeniumion **1** zur (thermodynamisch) instabilsten Oberflächenspezies auf der Energiehyperfläche, allerdings erhöht sich die Barriere, die es von der stabilsten Form – dem adsorbierten Isobuten (**4**) – trennt, von 5.2 (PBE) auf 17.5 kJ mol^{-1} (einschließlich Nullpunktsschwingungsenergie) bei einer Ungenauigkeit von $\pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (etwa chemische Genauigkeit).^[24] Dies bedeutet, dass bei einer Temperatur von 298 K die Geschwindigkeitskonstante k für die Umwandlung des *tert*-Butylcarbeniumions in ein adsorbiertes Isobuten durch einen Protonentransfer zum Zeolith um mehr als zwei Größenordnungen sinkt. Damit steigt gleichzeitig die Halbwertszeit $\tau_{1/2} = \ln 2/k$ von $0.42 \mu\text{s}$ auf $59 \mu\text{s}$ mit einem geschätzten Unsicherheitsintervall von 10 bis $450 \mu\text{s}$.^[31] Für einen Nachweis mithilfe von NMR-Spektroskopie^[16] ist dies wahrscheinlich nicht lang genug, aber die Zeitskala der UV/Vis-Spektroskopie^[17] sollte prinzipiell die Erkennung dieses Carbeniumions erlauben, sobald es sich z.B. aus *tert*-Butylhalogeniden gebildet hat.

Für weitere Einzelheiten bezüglich der Rechenverfahren verweisen wir auf Lit. [22] und die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 13. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 20. Mai 2010

Stichwörter: Buten · Carbeniumionen · Dichtefunktionalrechnungen · Kohlenwasserstoffe · Zeolithe

- [1] P. A. Jacobs, *Carbionogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [2] J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5431–5441.
- [3] M. Bjørgen, F. Bonino, S. Kolboe, K.-P. Lillerud, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15863–15868.
- [4] S. Yang, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.* **2001**, 2008–2009.
- [5] S. Yang, J. N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* **2002**, *73*, 113–125.
- [6] L. A. Clark, M. Sierka, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2136–2141.
- [7] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317–326.
- [8] T. Xu, J. Zhang, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2733–2735.
- [9] M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Farneth, D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 840–846.

- [10] J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11804–11805.
- [11] V. Termath, F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8512–8516.
- [12] J. Sauer in *Handbook of Hydrogen Transfer*, Vol. 2 (Hrsg.: R. L. Schowen, J. P. Klinman, J. T. Hynes, H.-H. Limbach), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 685–707.
- [13] E. P. Hunter, S. G. Lias in *NIST Chemistry WebBook*, *NIST Standard Reference Database Number 69* (Hrsg.: P. J. Linström, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, **2005**.
- [14] R. J. Corrêa, C. J. A. Mota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4268–4274.
- [15] A. Boronat, A. Corma, *Appl. Catal. A* **2008**, *336*, 2–10.
- [16] N. D. Lazo, B. R. Richardson, P. D. Schettler, J. L. White, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9420–9425.
- [17] H. Ishikawa, E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5681–5686.
- [18] P. E. Sinclair, A. de Vries, P. Sherwood, CRA Catlow, R. A. van Santen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3401–3408.
- [19] X. Rozanska, R. A. van Santen, T. Demuth, F. Hutschka, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1309–1315.
- [20] M. Boronat, P. M. Viruela, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3300–3309.
- [21] C. Tuma, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4847–4849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4769–4771.
- [22] C. Tuma, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3955–3965.
- [23] T. Kerber, M. Sierka, J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2088–2097.
- [24] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 816–825.
- [25] C. Tuma, J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 388–394.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [27] CPMD 3.5.2, IBM Research Laboratory und MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, **1995–2001**.
- [28] M. Sierka, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6983–6996.
- [29] C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1159–1169.
- [30] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [31] Theorie des Übergangszustands; Details siehe Hintergrundinformationen.