

- 15, 337–344; c) J. Jubb, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2503–2504; d) C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257–1263, zit. Lit.; e) U. Piarulli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3634–3642.
- [2] P. A. Gale, J. L. Sessler, W. E. Allen, N. A. Tvermoes, V. M. Lynch, *Chem. Commun.* **1997**, 665–666.
- [3] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5140–5141.
- [4] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1–8.
- [5] W. E. Allen, P. A. Gale, C. T. Brown, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12471–12472.
- [6] B. Turner, Y. Eichen, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. Lit. [2–4].
- [7] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**, zit. Lit.; b) P. Thuery, N. Keller, M. Lance, J.-D. Vigner, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 20, 373–379.
- [8] J. L. Atwood, D. L. Clark, R. K. Juneja, G. W. Orr, K. D. Robinson, R. L. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7558–7559.
- [9] a) P. D. J. Grootenhuis, P. A. Kollman, L. C. Groenen, D. N. Reinhoudt, G. J. van Hummel, F. Uguzzoli, G. D. Andreetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4165–4176; b) A. Arduini, L. Domiano, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, F. Uguzzoli, O. Struck, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1997**, 53, 3767–3776.

## Reaktionen selektierter Bismutoxidcluster-Kationen mit Propen\*\*

Markus Kinne, Andreas Heidenreich und Klaus Rademann\*

In den letzten Jahren gelang es, viele chemische und physikalische Eigenschaften von Metalclustern zu bestimmen.<sup>[1]</sup> Neben der Grundlagenforschung ist die Hoffnung, über diese Verbindungen einen tieferen Einblick in die bei katalytischen Vorgängen ablaufenden Prozesse zu erhalten, einer der Hauptgründe, sich mit ihnen zu beschäftigen.<sup>[2]</sup> Zu diesem Zweck wurden Reaktionen von auf Oberflächen deponierten reinen Metalclustern und von freien Teilchen in der Gasphase untersucht.<sup>[3]</sup> Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Experimenten zur Bildung und Stabilität von Metalloxidclustern; über deren Reaktionen ist dagegen sehr wenig bekannt.<sup>[4]</sup> Dies ist um so erstaunlicher, da gerade die Metalloxide einen breiten Einsatz als Katalysatoren in der chemischen Industrie finden. Bismutoxidverbindungen werden z. B. bei der Oxidation von Propen und Buten eingesetzt.

[\*] Prof. Dr. K. Rademann, Dipl.-Chem. M. Kinne  
Walther-Nernst-Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie der Universität  
Bunsenstraße 1, D-10117 Berlin  
Fax: (+49) 30-20935559

Dr. A. Heidenreich  
School of Chemistry, Tel Aviv University  
69978 Tel Aviv (Israel)  
Fax: (+972) 3-6415054

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Humboldt-Forschungsfond und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Professor Joshua Jortner für sein Interesse und seine Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Dem Inter University Computation Center der Tel Aviv University danken wir für Hilfestellung und für die Gewährung von Rechenzeit.

Wir haben Bismutoxidcluster mit einer modifizierten Gasaggregationsquelle gebildet und chemische Reaktionen mit ihnen durchgeführt. Dazu wird das reine Metall in einen Strom aus gekühltem Helium hinein verdampft. Durch die dabei auftretende Übersättigung kommt es zur Clusterbildung. Mischt man nun Sauerstoff in den Bismutdampf, bilden sich Bismutoxidcluster. Diese werden dann mit einem Kurzpulse-Excimer-Laser (Fa. ATL, Pulslänge 2–4 ns, Wellenlänge 248 nm, Laserenergie 10 mJ) ionisiert, und die Ionen werden mit einem Wiley-McLaren-Massenspektrometer nachgewiesen. Die Oxidation resultiert nicht in einer breiten Verteilung verschiedener gemischter Oxide, sondern in einer Clusterreihe der Formel  $\text{BiO}^+(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$ .<sup>[5]</sup> Abbildung 1 a–c und 2 a, b zeigen die Strukturen der Isomere von  $\text{Bi}_3\text{O}_4^+$ - und  $\text{Bi}_5\text{O}_7^+$ , die durch Ab-initio-Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau erhalten wurden.<sup>[6]</sup> Für  $\text{Bi}_3\text{O}_4^+$  wurden zwei geschlossene Isomere (Abb. 1 a, b) gefunden. Versuche, Strukturen mit terminalen O-Atomen zu formulieren, führten, sofern für sie überhaupt lokale Minima auf der Potentialhyperfläche auffindbar sind, stets zu deutlich höheren Energien. Strukturen mit endständigem O-Atom können unter experimentellen Bedingungen deshalb ausgeschlossen werden. Das offene Isomer (Abb. 1 c) liegt mit 4.6 eV energetisch deutlich höher als das Isomer in Abbildung 1 a. Bei allen drei Strukturen ist

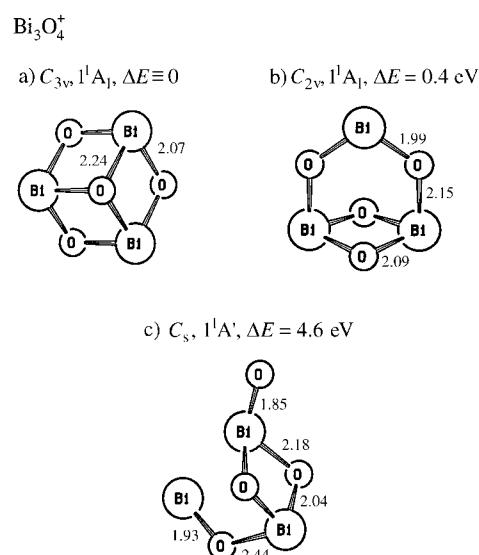


Abb. 1. Optimierte Strukturen (Ortep-Darstellungen) der  $\text{Bi}_3\text{O}_4^+$ -Isomere mit Angabe der Punktgruppe, des Termsymbols, der Energiedifferenz  $\Delta E$  relativ zum Isomer unter a) und den Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].

der Grundzustand ein Singulett-Zustand, die entsprechenden vertikalen Singulett-Triplett-Aufspaltungen betragen 4.6, 3.5 und 1.8 eV. Bei den geschlossenen Strukturen zeichnen sich für  $\text{Bi}_3\text{O}_4^+$  und  $\text{Bi}_5\text{O}_7^+$  zwei Isomerentypen ab. In Typ 1 (Abb. 1 a und 2 a) weisen alle Bi-Atome die Koordinationszahl 3 auf; ferner ist eines der O-Atome dreifach koordiniert. Clustertyp 2 (Abb. 1 b und 2 b) enthält dagegen ein zweifach koordiniertes und damit koordinativ ungesättigtes Bi-Atom. Das dreifach koordinierte O-Atom in Typ 1 lässt sich als Ergebnis einer Donor-Acceptor-Bindung zwischen Lewis-Säure- und Lewis-Base-Zentren innerhalb des Clusters auffassen.

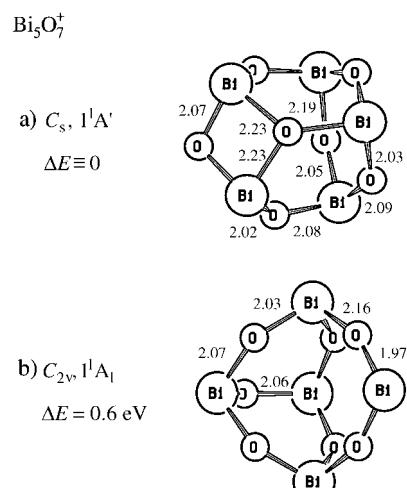


Abb. 2. Optimierte Strukturen (Ortep-Darstellungen) der  $\text{Bi}_5\text{O}_7^+$ -Isomere.

Um mit diesen Oxiden weitere Reaktionen durchführen zu können, ist es nötig, sie durch eine Stoßzelle zu leiten. Diese kann mit verschiedenen Reaktionsgasen beschickt werden. Durch den geringen Druck in der Zelle herrschen bei den stattfindenden Reaktionen Einzelstoßbedingungen. Abbildung 3a zeigt die Veränderung der detektierten Bismutoxidcluster-Verteilung mit steigendem Propen-Partialdruck in der Zelle. Schon bei sehr geringen Propenmengen kommt es zu einer deutlichen Intensitätsverringerung der Oxidpeaks. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität der Oxidsignale immer weiter ab. Die Intensitätsveränderung der Peaks der reinen Metalcluster ist nicht signifikant. Diese scheinen nicht mit dem vorhandenen Propen zu reagieren. Reaktionsprodukte konnten wegen der äußerst geringen Teilchenkonzentrationen nicht bestimmt werden. Da aber die Wechselwirkungszeiten sehr kurz sind und nur einzelne Stöße stattfinden, ist eine Oxidation des Propens bis zu  $\text{CO}_2$  eher unwahrscheinlich. Um sicherzugehen, daß es sich bei den beobachteten Phänomenen nicht einfach um Streuprozesse handelt, wurde ein inertes Gas (Argon) in die Zelle eingelassen. Bei gleichen Partialdrücken konnte mit Argon kein Effekt festgestellt werden. Erst höhere Drücke ergaben eine deutliche Veränderung, allerdings nahm dabei die Intensität aller Cluster- und Clusteroxidsignale mit zunehmendem Argon-Partialdruck ab (Abb. 3b). Diese Abnahme kann, im Unterschied zu den mit Propen ablaufenden Reaktionen, mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf unreaktive Stoß- und Streuprozesse zurückgeführt werden.

Die in der Katalyse verwendeten festen Bismutoxide werden meist als Mehrkomponentengemische mit anderen Oxiden eingesetzt (z. B.  $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ).<sup>[7]</sup> Reines Bismutoxid wird von Propen dahingegen gewöhnlich nur zu elementarem Bismut reduziert. Es konnte allerdings gezeigt werden, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen auch festes Bismutoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  katalytisch aktiv sein kann.<sup>[8]</sup> Ob bei diesen Oxidationen nur die endständigen Sauerstoffatome an der Reaktion beteiligt sind oder auch das Brückensauerstoffatom, ist dabei eine der zentralen Fragen. Es wird vermutet, daß das Brückensauerstoffatom zu wenig reaktiv ist, um am Oxidationsprozeß teilzunehmen.<sup>[9]</sup> Hat man Interesse an einer

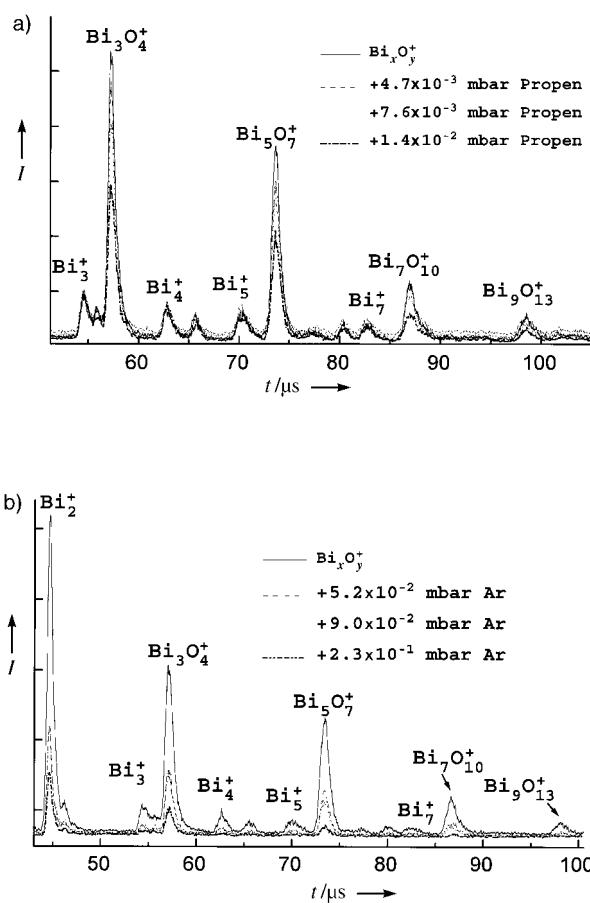


Abb. 3. Massenspektren, die die Veränderung der Intensitätsverteilung einiger ausgewählter Bismutoxidcluster- und Bismutcluster-Ionen bei steigendem Propen- (a) und Argon-Partialdruck (b) zeigen.  $t$  = Flugzeit.

einfachen Modellsubstanz für die Bismutoxid-Katalysatoren, so müßte sie als Minimalforderung eine deutliche Reaktion mit Propen eingehen.

Die von uns ausgeführten Reaktionen mit den Bismutoxidcluster-Ionen zeigen eindeutig, daß bei ihnen keine endständigen Sauerstoffatome vorhanden sind, daß verbrückende Sauerstoffatome sehr wohl an Oxidationsreaktionen beteiligt sein können. Dies ist um so erstaunlicher, wenn man berücksichtigt, daß es sich bei den detektierten Bismutoxidclustern aufgrund ihres „magischen“ Charakters um besonders stabile Verbindungen handeln sollte.<sup>[5]</sup> Eine Analyse der Massenspektren ergab weiterhin, daß – anders als erwartet – keine deutliche Größenabhängige Reaktivität der Metalloxide festgestellt werden konnte. Schon die kleinsten untersuchten Clusterionen weisen also ein dem festen Bismutoxid ähnliches Verhalten auf und werden von Propen reduziert. Um sicherzugehen, daß die Reaktionen nicht durch die Energie der beschleunigten und geladenen Teilchen zustande kommt, wurden die gleichen Reaktionen auch mit neutralen Bismutoxidclustern durchgeführt. Diese Experimente ergaben ebenfalls ausschließlich eine Reduktion der Oxide. Die Reduktion trat allerdings bei den nicht beschleunigten, ungeladenen Bismutoxidclustern erst bei etwa einer Größenordnung höheren Propen-Partialdrücken auf.<sup>[10]</sup> Die höhere Energie der Kationen führt damit zwar zu einer Erhöhung des Reaktionsquerschnittes, die besondere Selektivität der Bismutoxidclu-

ster ist aber ladungsunabhängig und nicht auf die erhöhte kinetische Energie der Kationen zurückzuführen. Als weiterer Beweis für die besondere Reaktivität der Bismutoxidcluster-Ionen bei der Propenoxidation wurde die vorgestellte Reaktion auch mit Antimonoxidcluster-Ionen durchgeführt. Sie bilden den Bismutoxidclustern ähnelnde stabile Polyoxide der Serie  $\text{SbO}^+(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$ .<sup>[11]</sup> Auch hier wurden Versuche sowohl mit Propen als auch mit Argon durchgeführt. In beiden Fällen konnte dabei allerdings nur eine deutliche Verringerung der Intensität aller auftretenden Peaks mit steigendem Partialdruck des Stoßgases detektiert werden. Diese Resultate sind auch ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Reaktivität der Bismutoxidcluster-Kationen nicht darauf zurückzuführen ist, daß sie infolge Ionisierung und Sublimation energiereicher sind als der Festkörper.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde erstmals nachgewiesen, daß massenselektierte Bismutoxidcluster-Ionen durch Propen, genauso wie für festes Bismutoxid bekannt, reduziert werden. Weiterhin konnte erstmals gezeigt werden, daß das vermeintlich unreaktive, verbrückende Sauerstoffatom aktiv an der Oxidation beteiligt sein kann. Unserer Meinung nach bieten sich die Bismutoxidcluster als mögliche Modellsysteme für Bismutoxid-Katalysatoren an.

Eingegangen am 28. Oktober 1997,  
veränderte Fassung am 3. März 1998 [Z11094]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Alkene · Cluster · Heterogene Katalyse · Oxidationen

- [1] A. W. Castleman, Jr., K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **1996**, *101*, 12911–12944.
- [2] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 511–522.
- [3] a) D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3742–3749; b) P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion, *Angew. Chem. 1992*, *104*, 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 636–638; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1995.
- [4] a) P. J. Ziemann, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4271–4276; b) M. Anderson, J. L. Persson, A. Rosen, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12222–12234.
- [5] a) M. Kinne, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Int. J. Mass. Ion. Proc.* **1997**, *167/168*, 161; b) M. R. France, J. W. Buchanan, J. C. Robinson, S. H. Pullins, J. L. Tucker, R. B. King, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6214–6221.
- [6] Für die Ab-initio-Geometrieeoptimierungen auf dem MP2-Niveau (Gaussian94) wurde ein Valenz-Doppel-Zeta(VDZ)-Basissatz verwendet, bei dem alle Elektronen der inneren Schalen durch relativistische Pseudopotentiale ersetzt sind.<sup>[6a]</sup> Der VDZ-Basissatz wurde durch je einen Satz d-Funktionen an Bismut und Sauerstoff mit Gauß-Exponenten von 0.202<sup>[6b]</sup> bzw. 1.33<sup>[6c]</sup> ergänzt. Für alle optimierten Strukturen wurden die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet. a) W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026; W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; b) A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237; c) A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, G. Hirsch, Y. Li, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8956.
- [7] D. Chelliah, G. W. Keulks, *J. Catal.* **1972**, *24*, 529–535.
- [8] E. Swift, J. E. Bozik, J. A. Ondrey, *J. Catal.* **1971**, *21*, 212–224.
- [9] a) B. Zhou, T. Machej, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.* **1991**, *132*, 183–199; b) B. Delmon, *Heterog. Chem. Rev.* **1994**, *1*, 219–230.
- [10] M. Kinne, K. Rademann, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *284*, 363.
- [11] a) M. Kinne, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 105–107.

## Elektrochemische Synthese von Polypyrrol-Nanodrähten\*\*

Christine Jérôme und Robert Jérôme\*

In den letzten Jahrzehnten haben sich im Bereich der Halbleiterschaltungen spektakuläre Entwicklungen vollzogen. Davon zeugen bereits die beeindruckende Anordnungsdichte der elektronischen Komponenten und die sehr hohen Datenverarbeitungsgeschwindigkeiten. Heutzutage sind viele Forschungsaktivitäten auf das Gebiet der Mikro- und Molekularelektronik ausgerichtet, so daß molekulare Leiter mit Abmessungen im Nanometerbereich benötigt werden. Als Antwort auf diese Herausforderung befinden sich zur Zeit molekulare Drähte in Entwicklung. In diesem Zusammenhang interessieren sich viele Forschungsgruppen für dotierte leitende Polymere, wie Polyacetylen, Polyanilin, Polypyrrol und andere Polyheterocyclen, und versuchen, diese Polymere in geeignete poröse Materialien einzuschließen.<sup>[1]</sup>

Beispielsweise wurden bereits Polypyrrol, Polythiophen und Polyanilin in Materialien mit Schichtstruktur, wie  $\text{FeOCl}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , polymerisiert.<sup>[2]</sup> Molekulare Siebe auf Zeolithgrundlage bieten aufgrund ihrer gut definierten Kanalstrukturen mit Größen im Nanometerbereich ebenfalls gute Voraussetzungen für den Einschluß von Verbindungen. Es gibt mehrere Untersuchungen über den Einschluß von molekularen Leitern in die Kanäle von Zeolith-Wirten, und molekulare Drähte wurden durch die chemische Polymerisation von Pyrrol in Zeolithkanälen in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen gebildet.<sup>[3]</sup> Andere Beispiele sind die von Martin beschriebene Bildung von Filamenten aus leitfähigen Polymeren (Durchmesser ca. 50–1000 nm) in den transversalen Poren von Nucleopore- und Anopore-Membranen.<sup>[4]</sup> Seine Arbeitsgruppe synthetisierte 10 µm lange Polypyrrol- und Poly(3-methylthiophen)-Fasern mit Durchmessern im Bereich von 0.03 bis 1 µm in Nucleopore-Membranen.<sup>[5]</sup> Vor kurzem wurden in ähnlichen Wirtmembranen auf elektrochemischem Weg Fasern und Röhren aus leitfähigen Polymeren sowie Röhren und Stäbe aus Metall synthetisiert.<sup>[6]</sup> Bemerkenswert ist, daß in einer Matrize synthetisiertes Polypyrrol eine höhere Leitfähigkeit aufweist als die frei polymerisierte Verbindung, was mit der besseren Packung und Ausrichtung der Polymerketten erklärt wird.<sup>[7]</sup>

Wir berichten hier über ein neues elektrochemisches Verfahren zur Synthese von leitfähigen Polypyrrol-Nanodrähten. In den letzten Jahren haben wir daran gearbeitet, Polymerfilme mit Isolatoreigenschaften elektrochemisch auf Metallsubstraten (Ni, Fe) abzuscheiden.<sup>[8]</sup> Diese Filme werden als „gepfropfte Filme“ bezeichnet, da sie die einzigartige

[\*] Prof. R. Jérôme, C. Jérôme  
Center for Education and Research on Macromolecules  
University of Liège  
Sart-Tilman, B6, B-4000 Liège (Belgien)  
Fax: (+32) 04-3663497  
E-mail: rjerome@ulg.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den Services Fédéraux des Affaires Scientifiques, Techniques et Culturelles im Rahmen der Poles d'Attraction Interuniversitaires: Supramolecular Catalysis and Supramolecular Chemistry gefördert. C.J. dankt dem Fonds de la Recherche pour l'Industrie et l'Agriculture für ein Stipendium.