

*Structure Calculation* (Hrsg.: G. A. Segal), Plenum, New York, 1977, S. 163). Closed- und Open-shell-Rechnungen können beide *nach* der SCF-Rechnung durchgeführt werden; folglich wird die elektronische Struktur durch Wechselwirkung des Spins der ungepaarten Elektronen mit dem externen magnetischen Feld nicht verändert. Die NMR-Open-shell-Rechnungen mit Gaussian 94<sup>[3]</sup> sind aufgrund des (kleinen) Wechselwirkungsterms, der den Effekt des Spins der ungepaarten Elektronen nicht berücksichtigt, „verkürzt“. b) Open-shell-Moleküle sind aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Spin der ungepaarten Elektronen und dem magnetischen Feld stark paramagnetisch. Dieser paramagnetische Effekt dominiert über den normalen, durch die gepaarten Elektronen hervorgerufenen, diamagnetischen Beitrag. Experimentelle paramagnetische Suszeptibilitäten von Open-shell-Molekülen werden routinemäßig um den kleineren diamagnetischen Beitrag korrigiert, der normalerweise Inkrementschemata entnommen werden kann (K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1971, 580). Tatsächlich haben wir diese diamagnetischen Beiträge *direkt* berechnet.<sup>[3]</sup>

- [17] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.  
 [18] a) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Non-Benzenoid Aromatics*, Vol. 2 (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, 1971, S. 167; b) P. von R. Schleyer, P. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; c) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *28*, 209.  
 [19] Die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen sind ladungskorrigiert (Tabelle 2, Fußnote [b]), wobei diese Korrektur nicht auf zweifach geladene Moleküle wie 3T anwendbar sein kann.  
 [20] Kekulé-Kohlenwasserstoffe mit Tripletgrundzuständen: D. R. McMasters, J. Wirz, G. J. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8568, zit. Lit.

## Hochdruck-Niederenergie-Röntgenabsorptionsspektroskopie: ein Beitrag zur Überwindung des „pressure gaps“ in der Untersuchung heterogenkatalytischer Prozesse

Michael Hävecker, Axel Knop-Gericke,  
Thomas Schedel-Niedrig\* und Robert Schlögl

Professor Sir John Meurig Thomas  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung von Gas-Festkörper-Reaktionen und deren Produkten.<sup>[1]</sup> In den vergangenen Jahren haben die In-situ-Techniken auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse eine große Bedeutung erlangt.<sup>[2]</sup> Untersuchungen unter anwendungsnahen Reaktionsbedingungen sind notwendig, da sich die Struktur des Katalysators unter Reaktionsbedingungen signifikant von der nach der Umsetzung oder der ex situ unterscheiden kann. Eine In-situ-Messung erfordert für jede relevante Interpretation die simultane

[\*] Dr. T. Schedel-Niedrig, M. Hävecker, Dr. A. Knop-Gericke,  
Prof. Dr. R. Schlögl  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin  
Fax: (+49) 30-84134401  
E-mail: thomas@fritz-haber-institut.mpg.de

Detektion von spektroskopischen Daten mit dem Umsatz der katalytischen Reaktion. Bei den technischen Prozessen zur Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd werden entweder Silber-, Kupfer- oder Molybdatkatalysatoren verwendet.<sup>[3]</sup> Sie sind wegen der scheinbaren Übersichtlichkeit der möglichen Reaktionsabläufe gut geeignet, Prinzipien chemischer Reaktionen auf verschiedenen Oberflächen zu studieren.<sup>[4]</sup> Am Beispiel der Methanoloxidation an reinem Silber hat sich gezeigt, daß katalytische Reaktionen unter Modellbedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) anders verlaufen können als unter Praxisbedingungen.<sup>[5–7]</sup> Durch oberflächenphysikalische Untersuchungen an Silber, das Sauerstoff unter Drücken ausgesetzt war, wie sie in der Praxis angewendet werden, wurden drei unterschiedliche Sorten von atomarem Sauerstoff identifiziert,<sup>[5, 8–10]</sup> deren Lokalisierung in Abbildung 1 gezeigt ist. Der kritische Sauerstoffdruck, ab

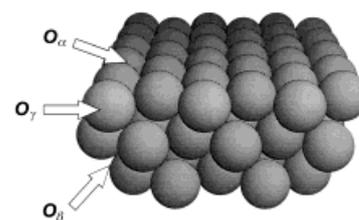


Abb. 1. Schematische Darstellung der sauerstoffbehandelten Ag(111)-Oberfläche. Die atomaren Sauerstoffspezies  $O_\alpha$ ,  $O_\gamma$  und  $O_\beta$  wurden durch oberflächenempfindliche spektroskopische Techniken charakterisiert.<sup>[5–13]</sup> Verantwortlich für die Oxidhydrogenierung und die Dehydrogenierung von Methanol sind die chemisorbierten  $O_\alpha$ -Spezies bzw. die in der Oberfläche gebundene  $O_\gamma$ -Spezies.<sup>[12, 13]</sup> Das Reservoir für beide Oberflächenspezies während der katalytischen Methanoloxidation ist die  $O_\beta$ -Spezies.

dem sich qualitative Unterschiede zu den UHV-Modellbedingungen in der Oberflächenchemie des Ag-O-Systems zeigten, liegt bei 0.1 mbar. Bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 1000 mbar wurden lediglich Unterschiede in der Reaktionskinetik der beteiligten Bildungsprozesse beobachtet. Mit steigender Temperatur entsteht zunächst atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche ( $O_\alpha$ ), der bei einer kritischen Schwelle von Druck und Temperatur unter die Oberfläche wandert und sich in Lücken im Silberkristall einlagert ( $O_\beta$ ).<sup>[11]</sup> Bei weiterer Erhöhung der Temperatur entsteht aus dieser Form und parallel direkt aus der Gasphase eine weitere, neuartige Form von Sauerstoff, der unter starker Wechselwirkung mit den Silberzentren in die oberste Atomlage des Kristalls eingebaut wird ( $O_\gamma$ ). Dieser Zustand unterscheidet sich von einem Metalloxid – Silberoxid ist bei den Bildungstemperaturen oberhalb 600 K thermodynamisch nicht mehr stabil – durch seine Struktur und dadurch, daß seine Existenz streng auf eine Atomlage begrenzt ist.<sup>[5, 8–10]</sup>

Die Oxidation eines Methanolemoleküls kann entweder als Dehydrogenierung unter Verlust eines Moleküls Wasserstoff und der Bildung von Formaldehyd [Gl. (1)] oder als Oxidhydrogenierung bzw. als vollständige Oxidation unter Verlust von Wasserstoff und gleichzeitiger Anlagerung von Sauerstoff zu Wasser bzw. zu Kohlendioxid und Wasser verlaufen [Gl. (2) bzw. (3)].



Kinetische Messungen ergaben, daß oberhalb des kritischen Drucks von etwa 1 mbar beide Reaktionswege auftreten und somit mindestens zwei unterschiedliche Sorten von Sauerstoff vorliegen müssen.<sup>[12, 13]</sup> Unter UHV-Bedingungen wird dagegen nur Reaktion (2) beobachtet.<sup>[14]</sup> Dies deckt sich mit den oben geschilderten Ergebnissen, die atomar adsorbierten Sauerstoff ( $\text{O}_a$ ) und den besonderen, in die Oberfläche eingebauten atomaren Sauerstoff ( $\text{O}_y$ ) als katalytisch aktive Zentren ausweisen.<sup>[12, 15]</sup>

Im Unterschied zu Silber ist für Kupfer unter den Bedingungen der selektiven Methanoloxidation atomar chemisorbierter Sauerstoff thermodynamisch metastabil gegenüber dem Übergang in den Oxidzustand. Eine Konsequenz davon ist, daß unterschiedliche nichtoxidische Sauerstoffspezies in konventionellen UHV-Studien schwer nachweisbar sind, obgleich die Oberfläche vorher einem  $\text{O}_2$ -Methanol-Gasgemisch bei hohen Temperaturen ausgesetzt worden war.<sup>[16]</sup> Laut Ex-situ-UHV-Untersuchungen wurde dabei im wesentlichen Kupfer(I)-oxid gebildet,<sup>[16]</sup> das allerdings nur die vollständige Oxidation von Methanol (Reaktion (3)) katalysieren kann und somit nicht die gesuchte aktive Phase sein kann.<sup>[15]</sup> Daher sind In-situ-Untersuchungen zur spektroskopischen Charakterisierung der selektiv katalytisch aktiven Phase unter praxisnahen Reaktionsbedingungen unerlässlich.<sup>[17, 18]</sup>

In Abbildung 2 sind die Sauerstoff-K-Absorptionsnahkanten von Kupfer(I)-oxid,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Ib), und Kupfer(II)-oxid,  $\text{CuO}$  (Ic) sowie die entsprechenden Kupfer- $L_{2,3}$ -Absorptionsnahkanten-Spektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (IIb) und  $\text{CuO}$  (IIc) sowie von polykristallinem metallischen Kupfer (IIa) gezeigt.<sup>[9, 10, 19, 20]</sup> Das Kupfer- $L_{2,3}$ -Absorptionsspektrum des reinen Metalls weist den typischen stufenartigen Kantenanstieg mit einer Feinstruktur auf, die charakteristisch für die formale Wertigkeit 0 ( $\text{Cu}^0$ ,  $d^{10}s^1$ -Konfiguration) ist.<sup>[27–29]</sup> Ebenfalls in Abbildung 2 sind die Spektren der In-situ-XAS-Untersuchungen während der Umsetzung von polykristallinem Kupfer mit Sauerstoff bei 600 K dargestellt. Sie zeigen die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (d) und  $\text{CuO}$  (e) bei 0.05 bzw. 0.1 mbar  $\text{O}_2$ -Totaldruck im oberflächennahen Bereich. Die signifikant unterschiedlichen Produkte bei den minimal unterschiedlichen Reaktionsbedingungen illustrieren die hohe Sensitivität des Systems gegenüber den äußeren Reaktionsbedingungen und belegen die Spezifität der neuartigen oberflächenempfindlichen In-situ-XAS-Meßtechnik.<sup>[17]</sup>

Messungen an der Sauerstoff-K- sowie den Kupfer- $L_{2,3}$ -Kanten während der Reduktion von polykristallinem Kupfer(II)-oxid mit Methanol (Totaldruck  $5 \times 10^{-6}$  mbar) bei 600 K deuten auf die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach etwa 10 min (Gesamt-Methanoldosis ca. 3000 L<sup>[35]</sup>). Eine anschließende Reduktion tritt nach etwa 190 min auf. Diese reduzierte Phase ist durch die Bildung einer Sauerstoff-Kupfer-Verbindung an der Oberfläche oder im oberflächennahen Bereich gekennzeichnet, die keinem der beiden üblichen Oxide entspricht und durch einen hohen kovalenten  $\text{O}2p\text{-Cu}4sp$ -Bindungsan-

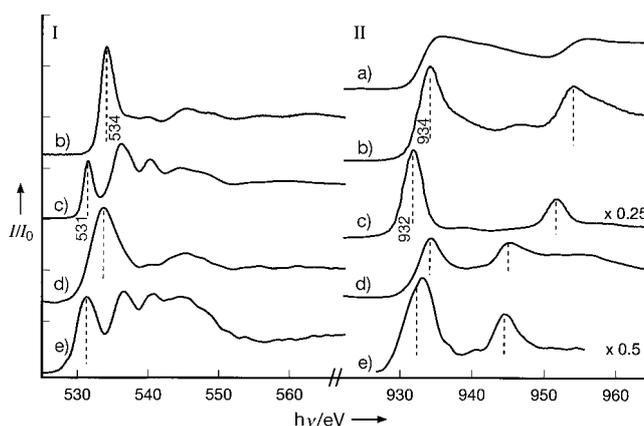


Abb. 2. I) Sauerstoff-K-Absorptionsnahkanten-Spektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (b) und  $\text{CuO}$  (c); II) Kupfer- $L_{2,3}$ -Absorptionsnahkanten-Spektren von metallischem Kupfer (a),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (b) und  $\text{CuO}$  (c). Die Spektren Ib, c und IIa–c wurden im Ultrahochvakuum im oberflächenempfindlichen Elektron-Yield-Modus (Informationstiefe ca. 60 Å) aufgenommen. Die In-situ-Spektren Id, e und IId, e wurden bei  $T=600$  K und  $p=0.05$  bzw. 0.10 mbar  $\text{O}_2$ -Totaldruck gemessen; die In-situ-Kupfer- $L_{2,3}$ -Absorptionsnahkanten-Spektren IId, e wurden unter Verwendung monochromatisierter Röntgenstrahlung zweiter Ordnung und anschließender Verschiebung um 466 eV zu höherer Photonenergie erhalten; daher ist der energetische Abstand der Kupfer- $L_3$ - zur Kupfer- $L_2$ -Kante um einen Faktor 2 kleiner als in den mit monochromatisierter Röntgenstrahlung erster Ordnung gemessenen Spektren IIa–c.

teil in den Sauerstoff-K-Kanten-Spektren charakterisiert ist. Dagegen zeigen die Kupfer- $L_{2,3}$ -Kanten-Spektren dieser Phase die für metallisches Kupfer typische stufenartige Form der Absorptionskante (siehe Abb. 2IIa).<sup>[27]</sup> Nach Ex-situ-Untersuchungen an diesem System beim Übergang ins UHV und beim gleichzeitigen Abkühlen auf Raumtemperatur wird allerdings  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebildet.<sup>[16, 17]</sup> Demzufolge ist es nur unter In-situ-Bedingungen während der Methanolbehandlung möglich, die spezielle Sauerstoff-Kupfer-Phase zu beobachten, da diese metastabil ist und beim Abkühlen und Abpumpen der flüchtigen Komponenten auf der Kupferprobe in reines Metall und Kupfer(I)-oxid segregiert. Die Bedeutung dieser speziellen Phase für die Partialoxidation in der Praxis konnte durch die Analyse des oszillatorischen Verhaltens des  $\text{Cu}/\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Systems nachgewiesen werden.<sup>[15]</sup>

Eine direkte Messung des Umsatzes von reinem Methanol bei vergleichsweise hohem Druck (0.2 mbar) an mit Sauerstoff vorbehandeltem polykristallinem Kupfer konnte erstmals über den spektralen Anteil von  $\text{CO}^{[36]}$  im Röntgenabsorptionsspektrum der Gasphase bestimmt werden. Der Kupferkatalysator wurde durch eine Sauerstoffvorbehandlung und eine anschließende Reduktion in Methanol mit Volumen-Sauerstoff ( $\text{O}_\beta$ ) beladen, der unter den Reaktionsbedingungen an die Oberfläche tritt und an der Oxidationsreaktion teilnimmt. Abbildung 3 zeigt den Umsatz von Methanol als Funktion der Umsatzzeit. In der Abbildung werden die aus den Gasphasen-XAS-Spektren bestimmten prozentualen spektralen Anteile von Methanol und Kohlenstoffmonoxid mit quadrupolmassenspektrometrisch simultan gemessenen Gasphasenanteilen verglichen.<sup>[37]</sup> Die anfängliche Umsatzfrequenz von etwa 0.3 Methanolmolekülen pro Sekunde und pro Kupfer-Oberflächenatom liegt im Bereich der für heterogenkatalytische Umsetzungen kleiner Moleküle

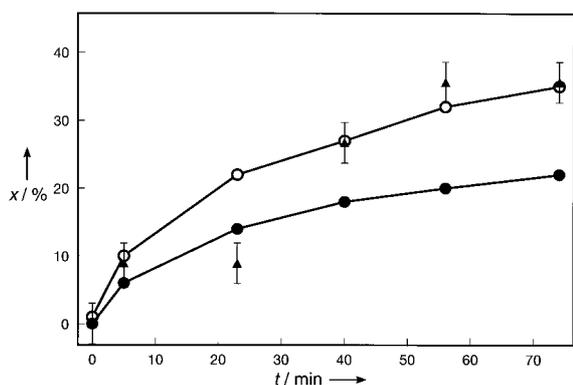


Abb. 3. Die katalytische Umsetzung von reinem Methanol zu Formaldehyd an polykristallinem Kupfer konnte erstmals über den spektralen Anteil von CO im Gasphasenspektrum in einem Batch-Reaktor-Experiment in situ verfolgt werden.<sup>[17]</sup> Der Kupferkatalysator wurde durch Sauerstoffvorbehandlung bei 620 K (1 mbar O<sub>2</sub>, 30 min) und anschließende Reduktion in Methanol ( $p \approx 5 \times 10^{-6}$  mbar,  $T = 600$  K, 90 min) mit Volumen-Sauerstoff (O<sub>2</sub>) beladen.<sup>[15]</sup> Die Abbildung zeigt den Umsatz von Methanol (○) zu Formaldehyd (▲; multipliziert mit 8,4) und zu Kohlenmonoxid (●) bei einem Gesamtdruck von 0,2 mbar und einer Katalysatortemperatur von  $T = 520$  K als Funktion der Umsatzzeit  $t$  [min]. Die Gasanteile im Produktgas wurden mit XAS (MeOH, CO) und massenspektrometrisch (H<sub>2</sub>CO) unabhängig voneinander bestimmt.

bekanntem Werte von 0,01 bis 100 Molekülen pro Sekunde und pro aktivem Oberflächenatom.<sup>[38–40]</sup>

Parallel zu den Gasphasenspektren wurden XAS-Spektren der aktiven Kupferkatalysatoroberfläche während der Reaktion mit 0,2 mbar CH<sub>3</sub>OH aufgenommen. Abbildung 4 zeigt die Spektren der Sauerstoff-K- (I) und der Kupfer-L<sub>2,3</sub>-Absorptionsnahkanten (II) während der Methanolumsetzung bei 520 (a) sowie 600 K Katalysatortemperatur (b). Wie bei den reinen Kupferoxiden werden auch in den Sauerstoff-K-Kanten-Spektren des Katalysators im aktiven Zustand hohe kovalente Sauerstoff-Kupfer-Bindungsanteile unter Beteiligung von hauptsächlich O2p-Cu4sp-Zuständen (bei 540 eV) und zu einem geringeren Maß von O2p-Cu3d-Zuständen (532 eV) beobachtet (siehe Abb. 4Ia, b). Die Linienform der Sauerstoff-K-Kanten-Spektren des aktiven Kupferkatalysators sind jedoch völlig verschieden von denen der bekannten Kupferoxide (siehe Abb. 2II d, e). Hingegen beobachten wir eine gute Übereinstimmung mit dem Sauerstoff-K-Kanten-Spektrum der O<sub>α</sub>-Spezies des Silberkatalysators, was auf eine gleiche bindende Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kupfer schließen läßt.<sup>[9, 10]</sup> Die Kupfer-L<sub>2,3</sub>-Kanten-Spektren weisen die für metallische Kupferverbindungen typische Form einer Absorptionsstufe auf (siehe Abb. 2IIa). Dies deutet auf einen katalytisch aktiven Zustand hin, der sich von denen der gut bekannten Kupferoxide signifikant unterscheidet und in Analogie mit der O<sub>α</sub>-Ag(111)-Phase eine Sauerstoff-Kupfer-Wechselwirkung unter Beteiligung von hauptsächlich O2p-Cu4sp-Zuständen aufweist.<sup>[9, 10]</sup>

Ein Vergleich der Spektren der Katalysatoroberfläche mit denen der Gasphase zeigt, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen die gebildeten Formaldehydmoleküle unter Beteiligung von kovalent gebundenem Sauerstoff größtenteils zu CO und H<sub>2</sub> auf der Kupferoberfläche zerfallen. Wäre die aktive Oberfläche ein bekanntes Kupferoxid, so würde hauptsächlich Kohlenstoffdioxid und nicht Kohlenstoffmonoxid entstehen.

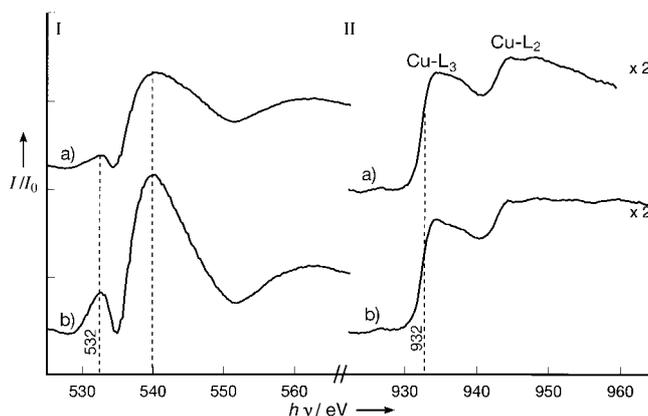


Abb. 4. I) In-situ-Sauerstoff-K-Absorptionsnahkanten-Spektren, gemessen während der Methanolumsetzung bei 500 (a) sowie 600 K Katalysatortemperatur (b); II) die dazugehörigen Kupfer-L<sub>2,3</sub>-Kanten-Spektren. Die Spektren der reinen Oxide CuO und Cu<sub>2</sub>O sind Abb. 2 zu entnehmen. Die Linienprofile der Sauerstoff-K-Kanten-Spektren des aktiven Kupferkatalysators sind völlig verschieden von denen der bekannten Kupferoxide (siehe Abb. 2). Bei 540 eV tritt eine breite Bande in den Spektren auf, die dem selektiv katalytisch aktiven Zustand des Sauerstoffs zugeordnet werden kann. Die Kupfer-L-Absorptionsnahkanten-Spektren wurden mit monochromatisierter Röntgenstrahlung zweiter Ordnung aufgenommen (siehe Legende zu Abb. 2).

Somit konnte erstmals eine katalytisch aktive Phase unter Reaktionsbedingungen durch Absorptionsspektroskopie nicht an der hochenergetischen Kupfer-K-Kante, sondern an der chemisch informativeren Sauerstoff-K- sowie an den Kupfer-L<sub>2,3</sub>-Kanten untersucht werden. Insbesondere konnte festgestellt werden, daß die katalytisch aktive Phase metallisch ist und gleichzeitig eine atomare Form von Sauerstoff enthält, dessen chemische Bindung sich signifikant von denen in konventionellen Oxiden unterscheidet. Ein Nachweis von kovalent gebundenem Sauerstoff im aktiven Zustand während der Reaktion war bei den bisherigen In-situ-XAS-Untersuchungen an der hochenergetischen Kupfer-K-Kante nicht möglich.<sup>[41, 42]</sup> Hier nicht beschriebene Messungen mit stöchiometrischen O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH-Gasgemischen bei 0,5 mbar Druck belegen, daß nach weitgehender Abreaktion von Methanol unverbrauchter Sauerstoff in der Gasphase mit der Oberfläche zu Cu<sub>2</sub>O reagiert und der Katalysator dadurch nicht mehr selektiv, sondern vollständig oxidierend wirkt.

Die durch Hochdruck-in-situ-Analyse entdeckte neuartige Cu/O-Phase kann als Kupfersuboxid bezeichnet werden. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der vorgestellten Methode schließt allerdings eine sinnvolle volumenanalytische Charakterisierung im Sinne einer Summenformel aus. Die Strukturen verschiedener Kupfersuboxide an Oberflächen<sup>[43]</sup> und in kleinen Teilchen<sup>[44]</sup> sind gut bekannt. Für die Anwendung von Kupfer als Partialoxidationskatalysator wurde somit der selektiv aktive Zustand erstmals analytisch zugänglich. Zusammen mit dem Oberflächenzustand des reinen Metalls (schwach aktiv, reformierend) und des Kupfer(I)-oxids (hochaktiv, vollständig oxidierend) ist damit ein Verständnis der Ursache des nichtlinear dynamischen Verhaltens des Reaktionssystems möglich.<sup>[15]</sup> Unser Experiment bildet einen Beitrag zur experimentellen Überwindung des „pressure gaps“ in der Katalysewissenschaft. Mit der Inbetriebnahme der neuen Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II werden wir die Ober-

grenze des Druckes, unter dem noch brauchbare Spektren erhalten werden können, um mindestens eine Größenordnung erhöhen können. Wir erwarten, so wesentliche Erkenntnisse über die lokale elektronische Struktur von katalytisch aktiven Oberflächen im arbeitenden Zustand gewinnen zu können.

Eingegangen am 11. Februar 1998 [Z11461]

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse · Kupfer · Oxidationen · Röntgenabsorptionsspektroskopie

- [1] B. Morawek in *Catalysts Characterization: Physical Techniques for Solid Materials* (Hrsg.: B. Imelik, J. C. Vedrine), Plenum, New York, **1994**, Kapitel 14.
- [2] „In situ Methods in Catalysis“: *Catalysis Today* **1991**, 9.
- [3] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 21*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 311 ff.
- [4] Die Methanoloxidation an Kupfer wird bei etwa 600 K in einem Luft/ $N_2$ -Kreisgasprozeß und bei einem Methanolpartialdruck von etwa 50 mbar durchgeführt.
- [5] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1993**, 22, 215–225.
- [6] X. Bao, J. V. Barth, G. Lehmpfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1993**, 284, 14–22.
- [7] X. Bao, G. Lehmpfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 865–872.
- [8] X. Bao, M. Muhler, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 2249–2262.
- [9] T. Schedel-Niedrig, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 994–1006.
- [10] T. Schedel-Niedrig, *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck.
- [11] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.* **1996**, 197, 67–96.
- [12] H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1994**, 28, 383–395.
- [13] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1995**, 33, 305–319.
- [14] M. A. Barteau, R. J. Madix in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 4* (Hrsg.: D. A. King, B. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **1982**, Kapitel 4.
- [15] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 109–119.
- [16] T. Neisius, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1997**.
- [17] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Neisius, T. Schedel-Niedrig, *Nucl. Instr. Meth. A* **1998**, 406, 311–322.
- [18] Wie oberflächenempfindliche Ex-situ-Photoemissions- und -Röntgenabsorptionsuntersuchungen an unter Reaktionsbedingungen behandelten Kupferproben ergaben, unterscheiden sich diese von den bekannten Kupferoxiden hinsichtlich Linienform und Intensitäten der Signale, was auf das Vorhandensein einer Kupfersuboxidphase schließen läßt.
- [19] Die Spektren wurden mit der oberflächenempfindlichen Elektron-Yield-Technik (ca. 60 Å Informationstiefe) unter Verwendung von monochromatisierter Synchrotronstrahlung des Berliner Elektronenspeicherrings BESSY am PM-1-Monochromator aufgenommen.
- [20] Die Röntgenabsorption ist ein Prozeß, bei dem ein Rumpfelektron in einen angeregten elektronischen Zustand befördert wird, der mit dem Rumpfniveau über die Dipolauswahlregeln ( $\Delta L = \pm 1$ ) verbunden ist.<sup>[21, 22]</sup> Für die Sauerstoff-K-Kanten ( $L = 0$ ) bedeutet dies, daß nur Sauerstoff-p-Zustände ( $L = 1$ ) zugänglich sind. Das resultierende Spektrum wird in erster Näherung als Abbild der Sauerstoff-p-projizierten unbesetzten Zustandsdichte interpretiert.<sup>[21]</sup> Da die Röntgenabsorption ein lokaler Prozeß am Absorberatom ist, bedeutet dies eine sehr hohe Empfindlichkeit der Absorptionsnahkantenstrukturen (XANES oder NEXAFS) auf die lokale Bindung zu den Nachbaratomen und ermöglicht somit detaillierte Aussagen über die chemische Natur der Bindung.<sup>[21, 23]</sup>
- [21] J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield in *Unoccupied Electronic States, Topics in Applied Physics, Vol. 69* (Hrsg.: J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield), Springer, Heidelberg, **1992**, Kapitel 1.
- [22] J. Stöhr in *NEXAFS Spectroscopy, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 25* (Hrsg.: R. Gomer), Springer, Heidelberg, **1992**, Kapitel 5.2.
- [23] In einem reinen ionischen Modell hätte das Sauerstoffanion ( $O^{2-}$ ) die Elektronenkonfiguration  $O1s^2 2s^2 2p^6$ , und ein durch Röntgenabsorption angeregter ( $1s \rightarrow 2p$ )-Dipolübergang wäre nicht möglich. Die kovalente Wechselwirkung erniedrigt die Zahl der besetzten Zustände mit  $O2p$ -Charakter, so daß die Höhe des  $O1s$ -Signals an der Absorptionskante dem Grad der Kovalenz zugeordnet werden kann. Es ist bekannt, daß die Übergangsmetalloxide keine reinen ionischen Verbindungen sind, sondern einen hohen kovalenten Bindungsanteil an der Gesamt-Bindungswechselwirkung aufweisen,<sup>[24]</sup> und daß der kovalente Sauerstoff-2p-Metall-d-Bindungsanteil relativ zum kovalenten Sauerstoff-2p-Metall-sp-Bindungsanteil bei den schweren Übergangsmetalloxiden gegenüber denen bei den Elementen der leichten Gruppen eher abnimmt.<sup>[25, 26]</sup>
- [24] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim, **1992**, Kapitel 2.
- [25] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, H. Petersen, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 5715–5723.
- [26] O. K. Andersen in *Highlights in Condensed Matter Theory* (Hrsg.: F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi), North-Holland, Amsterdam, **1985**, S. 82–113.
- [27] M. Grioni, J. B. Goedkoop, R. Schoorl, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, F. Schäfers, E. E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve und R. Karnatak, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 1541–1545.
- [28] In den Spektren von CuO und  $Cu_2O$  sowie in allen  $L_{2,3}$ -Kanten der Kupfer(II)-Verbindungen ( $Cu^{II}$  mit formaler  $d^9$ -Konfiguration) ist ein großer Anteil der Intensität der Nahkantenregion im scharfen Signal („white line“,  $Cu2p_{1/2,3/2} \rightarrow Cu3d$ -Dipolübergang) bei ca. 932 ( $CuO$ ) und ca. 934 eV ( $Cu_2O$ ) konzentriert.
- [29] Das „White-line“-Signal im Spektrum von CuO ist ungefähr 5mal größer als der Kantensprung in metallischem Kupfer während es im Kanten-Spektrum von  $Cu_2O$  etwa 2.5mal größer ist. Diese Unterschiede in den Kupfer-L-Kanten-Spektren treten in allen entsprechenden Spektren von  $Cu^I$ - und  $Cu^{II}$ -Verbindungen auf und können daher als zuverlässiger Indikator für die Wertigkeit des Kupfers verwendet werden.<sup>[30]</sup> Die Sauerstoff-K-Kanten-Spektren der beiden Oxide kann man in zwei Regionen einteilen: Die erste Region direkt an der Absorptionskante wird dem kovalenten Bindungsanteil von Sauerstoff-2p-Zuständen mit Kupfer-3d-Zuständen zugeordnet. Diese Zuordnung stimmt mit Molekülorbital- und Bandstrukturrechnungen überein.<sup>[30–33]</sup> Die zweite Region, die sich von 5 bis 20 eV oberhalb der Absorptionskante erstreckt, wird dem kovalenten Bindungsanteil von Sauerstoff-p-Zuständen mit den Kupfer-4sp-Zuständen zugeordnet. Das Auftreten von kovalenten Sauerstoff-p-Bindungsanteilen in einem weiten Energiebereich bestätigt den hohen Anteil an kovalenten Wechselwirkungen in den Oxiden und ist typisch für alle Übergangsmetalloxide.<sup>[25, 34]</sup>
- [30] M. Grioni, J. F. van Acker, M. T. Czyzyk, J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 3309–3318.
- [31] D. W. Fischer, *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 2455–2480.
- [32] L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffmann, A. B. Kunz, *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 7157–7113.
- [33] P. Marksteiner, P. Blaka, K. Scharz, *Z. Phys. B Cond. Matter* **1986**, 64, 119–127.
- [34] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, M. T. Czyzyk, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 11322–11330.
- [35] 1 Langmuir (Symbol L) entspricht  $1 \times 10^{-6}$  s torr =  $1.33 \times 10^{-6}$  s mbar.
- [36] Bei der Methanoloxidation zerfällt das gebildete Formaldehydmolekül auf der Oberfläche zu CO und  $H_2$ , wenn es nicht durch Abpumpen und schnelles Abkühlen von der heißen Katalysatoroberfläche entfernt wird.<sup>[3]</sup>
- [37] Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den durch XAS und durch Massenspektroskopie ermittelten Methanolanteilen während der massenspektrometrisch bestimmte Anteil von CO nach etwa 20 min infolge der Zersetzung von Formaldehyd und Methanol am Filament des Massenspektrometers gegenüber dem durch XAS bestimmten Anteil ansteigt.
- [38] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**, Kapitel 1.
- [39] Die Umsatzfrequenz wurde unter der Annahme berechnet, daß jedes Atom auf der Kupferoberfläche ein aktives Zentrum ist. Im Batch-

Reaktor (Volumen ca. 4 L) befinden sich bei einem Druck von 0.2 mbar bei Raumtemperatur etwa  $2 \times 10^{19}$  Methanolkoleküle (berechnet aus der Zustandsgleichung für Gase), die in 70 min zu 30% durch den Kupferkatalysator (Fläche  $2.5 \text{ cm}^2$ , d. h.  $2.5 \text{ cm}^2 \times 2 \times 10^{15}$  Atome pro  $\text{cm}^2$ ) umgesetzt werden. Mit der Definition der Umsatzfrequenz als Zahl der umgesetzten Moleküle pro Zeiteinheit und pro aktivem Zentrum erhält man eine Umsatzfrequenz von 0.3 Methanolkolekülen pro Sekunde und pro Kupferoberflächenatom. Dies ist eine untere Grenze für die Umsatzfrequenz, da nicht jedes Oberflächenatom aktiv ist und morphologische Änderungen der Oberfläche während des Umsatzes nicht berücksichtigt worden sind.

[40] Die Reaktion von Methanol an voroxidiertem Kupfer wurde im Batch-Reaktor bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die errechneten Umsatzfrequenzen hängen stark von der Katalysatortemperatur ab, sie beträgt beispielsweise 1.3 Moleküle pro Sekunde und pro Kupferoberflächenatom bei 750 K. Unabhängig von der Katalysatortemperatur wurde die aktive Kupfersuboxidphase auch über einen längeren Zeitraum (120 min) detektiert; eine vollständige Reduktion des Katalysators und damit die Zerstörung der Suboxidphase konnten nicht beobachtet werden. Dies kann durch das Nachliefern von kovalent gebundenem Sauerstoff durch die Diffusion von Sauerstoff aus dem Innern des Metalls ( $\text{O}_\beta$ ) an die Oberfläche erklärt werden.

[41] B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catalysis Today* **1991**, *9*, 189–196.

[42] B. S. Clausen, L. Gråbæk, G. Steffenesen, P. L. Hansen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1993**, *20*, 23–26.

[43] T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Tröger, K. Baberschke, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15390–15404.

[44] J. Urban, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 101–108.

## Ligandenoxidation statt Redoxdisproportionierung: Thallium(II)-induzierte Synthese von 4,9-Diaminoperylen-3,10-chinondiimin\*\*

Konrad W. Hellmann, Christian H. Galka, Ina Rüdener, Lutz H. Gade,\* Ian J. Scowen und Mary McPartlin

Für Thallium(II)-Amide und verwandte Amide niedervalenter Hauptgruppenmetalle ist im Festkörper in der Regel die Aggregation über schwach attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen charakteristisch,<sup>[1–3]</sup> wohingegen ihr Verhalten in Lösung durch Redoxdisproportionierungen bestimmt wird.<sup>[4]</sup> Dadurch entstehen entweder gemischtvalente  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}$ - oder  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$ ) oder aber die Produkte teilweise oder vollständig erfolgter Entmetallierung der Liganden. Die dabei entstehenden Amine werden vermutlich über N-Radikal-Intermediate gebildet.

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. H. Gade, Dr. K. W. Hellmann, C. H. Galka, I. Rüdener

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Fax: (+49)931-8884605

E-mail: LUTZ.GADE@MAIL.UNI-WUERZBURG.DE

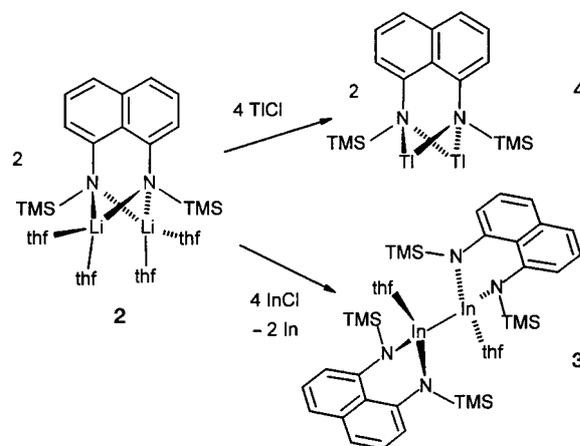
Dr. I. J. Scowen, Prof. M. McPartlin

School of Applied Chemistry, University of North London  
Holloway Road, London N7 8DB (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Engineering and Physical Science Research Council, vom Deutschen Akademischen Austauschdienst und vom British Council (ARC-Projekt von L.H.G. und M.McP.) gefördert.

Das Ziel unserer Arbeiten war eine genauere Untersuchung dieser Entmetallierungen durch Verwendung von Liganden, die Radikal-Intermediate mit größerer Stabilität und damit erhöhter Lebensdauer bilden würden. Anstatt einer sofortigen H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel wären dadurch C-C-Verknüpfungen und verwandte Reaktionswege begünstigt. Zu diesem Zweck – und vor dem Hintergrund der bekannten Redox Eigenschaften der Arylamine<sup>[5]</sup> – wurde ein zweizähliger, vom 1,8-Diaminonaphthalin abgeleiteter Ligand ausgewählt.

Die Ausgangsverbindung war 1,8-Bis(trimethylsilylamino)-naphthalin **1**, das leicht in das entsprechende Lithiumamid  $[\text{Li}_2\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\}(\text{thf})_4]$  **2** überführbar ist.<sup>[6]</sup> Der Metall-austausch von **2** mit  $\text{InCl}$  in thf führte zu sofortiger Redoxdisproportionierung der Indium(II)-Verbindung unter Bildung des zweikernigen  $\text{In}^{\text{II}}\text{-In}^{\text{I}}$ -Komplexes  $[\text{In}\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\}(\text{thf})_2]$  **3** (Schema 1). Während dessen Zusammensetzung und



Schema 1. Synthese des Indium(II)-amids ( $\text{In-In}$ ) **3** und des Thallium(II)-amids **4**. TMS = Trimethylsilyl, thf = Tetrahydrofuran.

Formulierung durch eine Elementaranalyse und anhand von NMR-Spektren gesichert ist (Tabelle 1), konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> der leuchtend gelben Verbindung das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung belegt werden, wobei der In-In-Abstand von  $2.7237(6) \text{ \AA}$  der bisher kürzeste für eine Diindiumverbindung gefundene ist (Abb. 1).<sup>[4c, 8]</sup> Der Mittelpunkt der In-In-Bindung liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Metallatome befinden sich weit außerhalb der Ringebenen des aromatischen Ligandengerüsts (vertikaler Abstand  $0.984 \text{ \AA}$ ), wobei die N-gebundenen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen in die entgegengesetzte Richtung zeigen, was die für Amidokomplexe typische trigonal-planare Konfiguration der Donorzentren ermöglicht. Die Koordinationsgeometrie an den Indiumzentren liegt zwischen der trigonal-planaren Anordnung, die für den nichtsolvatisierten Komplex zu erwarten wäre, und der tetraedrischen Konfiguration, die durch Koordination der thf-Liganden erhalten wird.

Im Unterschied zur sofortigen Disproportionierung der  $\text{In}^{\text{I}}$ -Verbindung während des Metallaustauschs wurde bei der entsprechenden Reaktion von **2** mit  $\text{TlCl}$  ausschließlich die einwertige Zielverbindung  $[\text{Tl}_2\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\}]$  **4** erhalten, die als mikrokristalliner, orangefarbener Feststoff isoliert und durch eine Elementaranalyse sowie NMR-Spektroskopie