

- [14] M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 991.
- [15] R. Matos, M. F. Meidine, J. F. Nixon, B. F. Trigo Passos, E. Niecke, D. Barion, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C89.
- [16] **1**: MS (EI, 70 eV,  $^{182}\text{W}$ ):  $m/z$  (%): 613 (18)  $[M]^+$ , **3**: HR-MS (EI, 70 eV, Auflösung 10 000 (10 % -Tal-Def.)):  $m/z$  (%): 788.1188  $\pm$  2 ppm (16)  $[M]^+$  ( $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{Si}_3^{184}\text{W}$ ); Negativ-Ionen-MS (CI,  $\text{NH}_3$ ,  $^{182}\text{W}$ ):  $m/z$  (%): 785 (6)  $[M-H]^-$ , 713 (9)  $[M-H-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2]^-$ , 627 (78)  $[M-H-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCH}_2-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCHCH}_3]^-$ , 555 (69)  $[(i\text{Pr}(\text{H})\text{N})_2\text{C}_2\text{P}_3]^{182}\text{W}(\text{CO})_5]^-$ .
- [17] Kristallstrukturanalyse von **1** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}$ ): triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.577(4)$ ,  $b = 11.441(4)$ ,  $c = 11.970(4)$  Å,  $\alpha = 70.47(2)$ ,  $\beta = 79.07(2)$ ,  $\gamma = 62.66(2)^\circ$ ,  $V = 1211.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 5.0$  mm<sup>-1</sup>,  $T = -130^\circ\text{C}$ . Ein Kristall (gelbe Tafel, ca.  $0.5 \times 0.4 \times 0.2$  mm) wurde in einem Perfluoropolyether bei  $-130^\circ\text{C}$  auf einem Stoe-STATI-4-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$  gesammelt ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung). Von insgesamt 5117 Reflexen waren 4277 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.015$ ). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans, Transmission 0.61–0.96) wurde die Struktur mit der Schweratom-Methode gelöst und mit voller Matrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen). Das Wasserstoffatom am Stickstoffzentrum wurde frei verfeinert, alle anderen mit einem Riding-Modell oder als starre Methylgruppen. Endgültiger  $R$ -Wert  $wR2(F^2) = 0.045$  (alle Daten), konventioneller  $R(F)$ -Wert  $R1 = 0.019$ , 257 Parameter;  $S = 1.07$ ; max. Restelektronendichte  $0.85$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-160390“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). – Die Struktur des Komplexes **4** wird demnächst in einer anderen Arbeit erscheinen.
- [18] R. Streubel, N. H. T. Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1993**, *77*, 229.
- [19] R. Streubel, U. Schiemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Es wurden mehrfache Versuche unternommen, die Struktur von **3** im Kristall zu bestimmen; die Messung (bei  $-130^\circ\text{C}$ ) lieferte für zwei unabhängige Moleküle einen Wert von  $322^\circ$  für die Winkelsumme am  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphorzentrum, was ungefähr dem Wert eines 3,4-Bisphosphonio-1,2-diphosphols entspricht: G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1083.
- [21] Schlüssel für die Konformationszuordnung ist das Auftreten von Kreuzsignalen zwischen den Protonen der  $N$ - $i\text{Pr}$ - und  $N$ - $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und jeweils nur einer der beiden anisochronen  $C$ - $\text{SiMe}_3$ -Gruppen, die eine statische, quasi-orthogonale Ausrichtung der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ - und  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Gruppen zur Fünfringebene nahelegen. Die mit zunehmender Temperatur eintretende Rotation führt zum Auftreten der fehlenden Kreuzpeaks. Eine Analyse der den Signalen der  $\text{N}(\text{H})i\text{Pr}$ -Gruppen zuzuordnenden Kreuzpeaks ergab, dass die Aminogruppe entweder statisch und koplanar zum Ring ausgerichtet ist oder schnell rotiert.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [23] Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Anmerkung: Die hier nach der B3LYP/6-31+G(d)-Methode bestimmte Barriere für **8** liegt um ca.  $2.5$  kcal mol<sup>-1</sup> höher als die älteren Ergebnisse;<sup>[3,4]</sup> es ist jedoch bekannt, dass die MP2/6-31G(d)-Methode die P-Inversions-Barriere um 2–3 kcal mol<sup>-1</sup> unterschätzt.

## Neue molekulare Knoten mit Amidstruktur: vollständige Enantiomerentrennung, chiroptische Eigenschaften, absolute Konfiguration\*

Fritz Vögtle,\* Annette Hüntten, Erik Vogel, Sven Buschbeck, Oliver Safarowsky, Janosch Recker, Amir-Hossain Parham, Michael Knott, Walter M. Müller, Ute Müller, Yoshio Okamoto,\* Takateru Kubota, Wolfgang Lindner, Eric Francotte und Stefan Grimme\*

Vor zwei Jahren beschrieben wir das erste knotenförmige Molekül<sup>[1]</sup> mit Amidgruppen.<sup>[2]</sup> Wir berichten nun über neue „Knotane“,<sup>[3]</sup> die erstmalige vollständige chromatographische Racematspaltung von Knotenmolekülen, deren experimentelle und theoretische chiroptische Charakterisierung und geben Hinweise zu ihrem Templat-Bildungsmechanismus.

Die Basislinien-Racematspaltung des Kleeblattknotens **3a**<sup>[2]</sup> (siehe Schema 1) gelang mittels HPLC<sup>[4]</sup> an einer nichtkommerziellen Chiralpak-AD-Typ-Säule,<sup>[5]</sup> in der das Kieselgel und die chirale stationäre Phase (CSP) kovalent verbunden sind, sodass selbst bei der aus Löslichkeitsgründen erforderlichen Verwendung lipophiler Elutionsmittel die sonst nur physisorbierte CSP nicht gelöst und ausgewaschen wird. Während Eluenten wie Hexan/Ethanol (85/15) ohne Trichlormethan nur Schultern lieferten,<sup>[2]</sup> gelang nun die

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. A. Hüntten, Dipl.-Chem. E. Vogel, Dipl.-Chem. S. Buschbeck, Dr. O. Safarowsky, M.Sc. J. Recker, Dr. A.-H. Parham, Dipl.-Chem. M. Knott, W. M. Müller, U. Müller Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Fax: (+49) 228-735662

E-mail: voegtlet@uni-bonn.de

Prof. Dr. Y. Okamoto, T. Kubota

Nagoya University

Department of Applied Chemistry

Graduate School of Engineering

Chikusa-ku, Nagoya 464-8603 (Japan)

Fax: (+81) 52-789-3188

E-mail: okamoto@apchem.nagoya-u.ac.jp

Prof. Dr. S. Grimme

Organisch-chemisches Institut

(Abt. Theoretische Chemie)

Westfälische Wilhelms-Universität

Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

Fax: (+49) 251-8336515

E-mail: grimmes@uni-muenster.de

Prof. Dr. W. Lindner

Institut für Analytische Chemie

Universität Wien

Währingerstraße 38, 1090 Wien (Österreich)

Dr. E. Francotte

Novartis Pharma AG

Drug Discovery, K-122.P.25

4002 Basel (Schweiz)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. F. V. Schurig, Universität Tübingen, für Ratschläge zur Enantiomerentrennung. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden auszugsweise vorgetragen in Chamonix (September 2000; W.L.) sowie in Wien, Tsukuba, Kopenhagen, Bordeaux und Straßburg (Oktober–Dezember 2000; F.V.).

Trennung der Enantiomere mit einem überraschend hohen Selektivitätsfaktor  $\alpha$  von 2.14 (Abbildung 1, Tabelle 1).

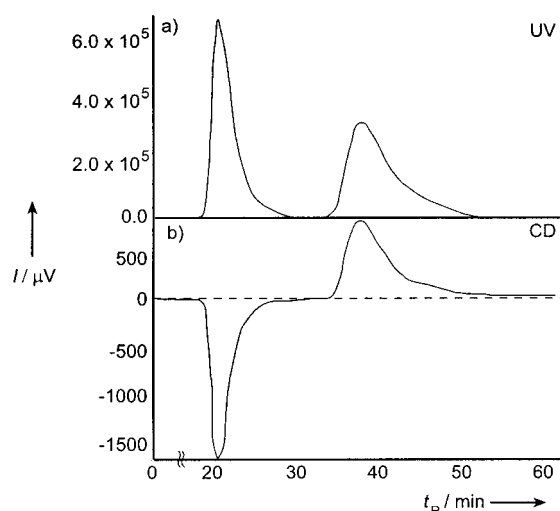


Abbildung 1. Racematspaltung des Knotens **3aa**: a) UV-Detektion der beiden Enantiomere; b) Detektion mittels CD (jeweils bei  $\lambda = 280$  nm, in Abhängigkeit von der Durchflussdauer  $t_R$ ).

Das experimentelle Circular dichroismus(CD)-Spektrum der beiden reinen Enantiomere von **3aa** ist in Abbildung 2 gezeigt; die beiden Kurven a und b sind spiegelbildlich und weisen Extrema bei 240 nm ( $\Delta\epsilon = +100, -108 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ), 272 nm ( $\Delta\epsilon = \pm 4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) und 293 nm ( $\Delta\epsilon = \pm 8 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) auf. Die Kurven c und d in Abbildung 2 geben die bereits vor der Aufnahme des experimentellen CD-Spektrums theoretisch berechneten CD-Spektren des Knotens **3aa** wieder. Sie wurden mit einer semiempirischen  $\pi$ -Elektronen-Methode (time-dependent Pariser-Parr-Pople, TDPPP) berechnet,<sup>[6a]</sup> wobei alle Aren- und Amideinheiten berücksichtigt wurden (insgesamt 156  $\pi$ -Elektronen, 144 Atome). Die TDPPP-Rechnung und die anschließende Simulation des CD-Spektrums<sup>[6b]</sup> wurden einmal unter Verwendung der Kristallstruktur (Abbildung 2, Kurve c) und mit einer vollständig optimierten AM1-Geometrie (Kurve d)<sup>[6c]</sup> durchgeführt. Die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Spektren muss insgesamt in Anbetracht des einfachen Rechenverfahrens und der Komplexität des Moleküls als außerordentlich gut bezeichnet werden. Mit der AM1-Geometrie werden die Position und die Intensität der starken Bande bei 240 nm sehr gut wiedergegeben. Die Vielzahl der dieser Bande zugrunde liegenden Übergänge resultiert im Wesentlichen aus Exciton-gekoppelten  $B_{a/b}$ -Zuständen der Aren/Arenamid-Einheiten.

Tabelle 1. Experimentelle Daten zur Enantiomerentrennung.

Verb.	HPLC-Sorbens	Eluent $n\text{-Hexan/}$ $\text{Cl}_3\text{CH/iPrOH}$	Fließgeschw. [ $\text{mL min}^{-1}$ ]	Selektivitätsfaktor $\alpha = k'_2/k'_1$
<b>3aa</b>	Chiralpak-AD-Typ <sup>[5]</sup>	30/20/1	0.5	2.14
<b>3aβ</b>	Chiralpak-AD-Typ <sup>[5]</sup>	30/20/1	0.5	2.14
<b>3ba</b>	Chiralpak-AD-Typ <sup>[5]</sup>	15/10/1	0.5	11.32
<b>3ca</b>	Chiralcel-OD-Typ <sup>[9]</sup>	65/30/5 <sup>[b]</sup>	0.8 <sup>[a]</sup>	1.34
<b>3aa</b>	Chiralpak-AD-Typ <sup>[9]</sup>	75/21/4	0.7 <sup>[a]</sup>	1.60
<b>3aγ</b>	Chiralpak-AD-Typ <sup>[5]</sup>	60/40/1	0.5	1.92
<b>3ad</b>	Chiralpak-AD-Typ <sup>[5]</sup>	60/40/2	0.5	1.78

[a] Säulenabmessungen  $250 \times 4$  mm. [b] Mit EtOH statt iPrOH.

Die schwach positive Bande bei ca. 290 nm ist der relativ intensiven Schulter im UV-Spektrum ( $\epsilon = 40000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) zuzuordnen, die durch die niedrigsten Übergänge in den Arenamideinheiten verursacht wird. Der negative Cotton-Effekt bei 270 nm, der von der Rechnung gleichfalls richtig wiedergegeben wird, entsteht durch gekoppelte  $L_b$ -Übergänge. Da die Vorzeichen der beiden schwachen Signale stark von der verwendeten Geometrie abhängen, eignen sich diese nicht für eine Zuordnung der absoluten Konfiguration. Die starke Bande bei 240 nm ist demgegenüber stabil bezüglich Variationen in den Rechnungen und erlaubt eindeutig die Zuordnung der absoluten Konfiguration für das bei 365 nm linksdrehende Enantiomer mit negativem Cotton-Effekt bei 240 nm als ppp.<sup>[7,8]</sup> Die starke Blauverschiebung dieser Bande bei Verwendung der Kristallstruktur in der TDPPP-Rechnung erklärt sich durch eine stärkere gegenseitige Verdrillung der Amid- und Areneinheiten (Ver-

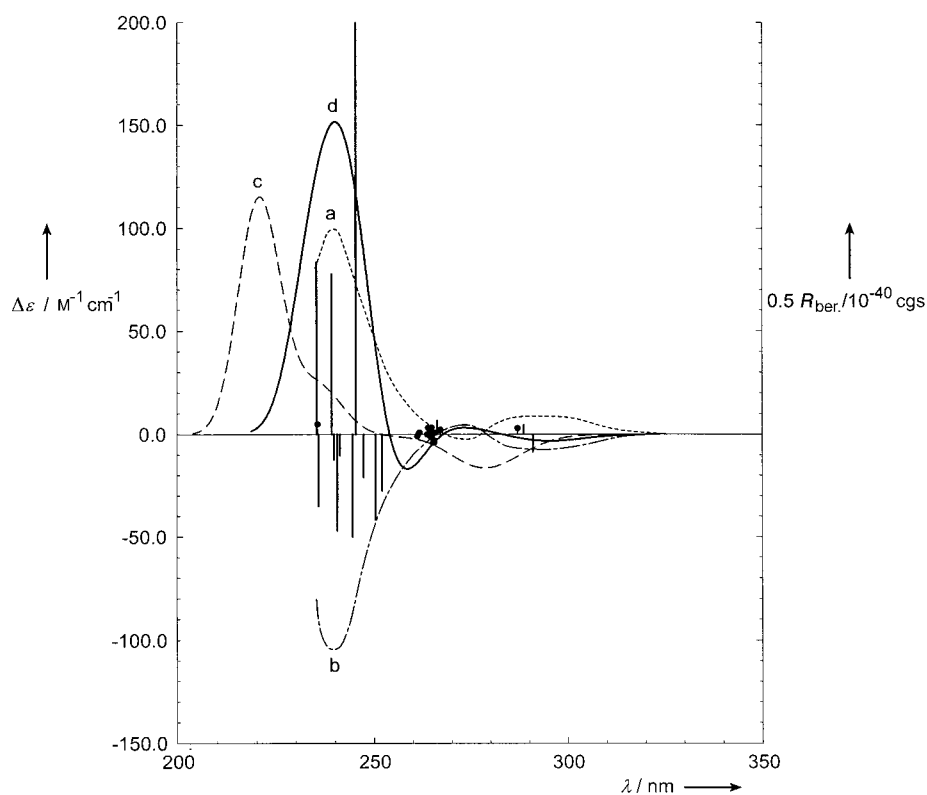
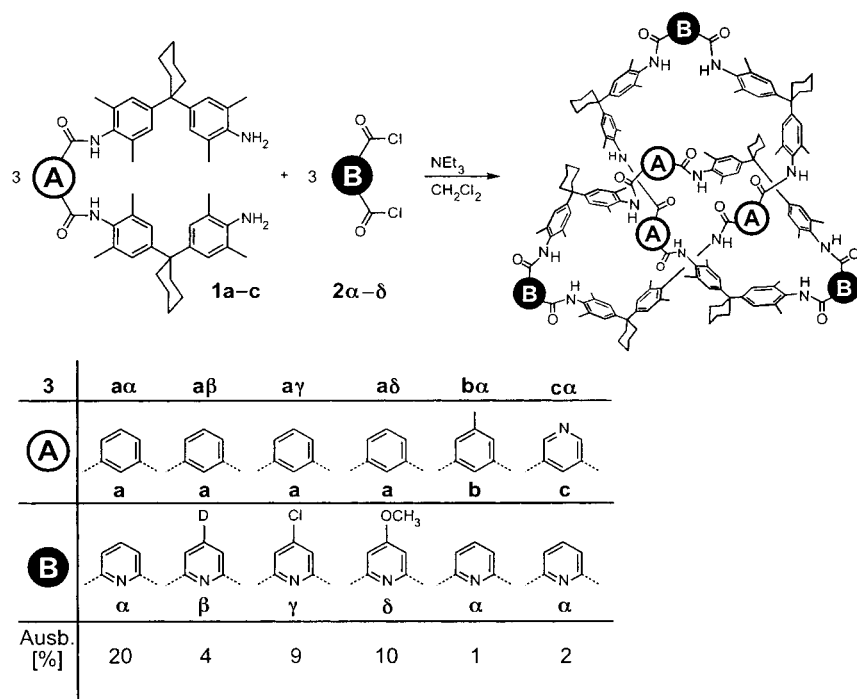


Abbildung 2. Experimentelle CD-Spektren: a) (+)-Enantiomer (---), b) (-)-Enantiomer (•-•-). Theoretische CD-Spektren des Knotens **3aa** c) auf Basis der Röntgenstrukturanalyse (---), d) basierend auf der nach AM1 berechneten Knotenstruktur (—).

minderung der Konjugation) gegenüber der AM1-Struktur, die möglicherweise die Verhältnisse in Lösung besser wiedergibt. Von Molekuldynamik-Simulationen (5 ps bei 300 K)<sup>[6d]</sup> wissen wir, dass die Knotenstruktur durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und die sterisch anspruchsvollen Substituenten relativ fixiert ist und demnach keine wesentlichen Änderungen der Ergebnisse der theoretischen Simulationen infolge der Flexibilität des Knotens zu erwarten sind.

Von Interesse war es, Anwendungsbreite und -grenzen dieser Knotensynthese abzustecken (Schema 1): Zunächst



Schema 1. Herstellung der neuen Amid-Knoten 3.

ergaben Versuche, den Knoten **3aα** aus „inversen Bausteinen“ (dem zu **1a** analogen verlängerten Diamin aus dem Säuredichlorid **2a** und Isophthalsäuredichlorid) herzustellen, keine isolierbaren Substanzmengen. Die bisher beschriebene<sup>[2]</sup> Bildung des Knotens **3aα** erwies sich zudem als stark solvensabhängig: Die Verwendung des wasserstoffbrückenbrechenden Dimethylformamids anstelle von Dichlormethan als Lösungsmittel führte nicht zum gewünschten Produkt in nennenswerten Ausbeuten. Um die Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum des Knotens **3aα** zu vereinfachen, wurde das verlängerte Diamin **1a** mit 5-Deutero-2,6-pyridindicarbonsäuredichlorid **2β** umgesetzt. Das neue Knoten **3aβ** wurde zur Bestätigung des Resultats von **3aα** unter analogen Bedingungen in die Enantiomere getrennt.

Der sterische Anspruch einer Methylgruppe in 5-Position scheint hinreichend gering zu sein, da mit 5-Methylisophthalsäurediamin **1b** eine weitere Knotenverbindung, **3bα**, erhalten werden konnte, deren Racematspaltung an oben genannter Chiralpak-AD-Säule gelang (Tabelle 1).

Mit der Röntgenstrukturanalyse des Knotens **3aα**<sup>[2]</sup> waren intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den

Amidprotonen und dem Pyridinstickstoffatom nachgewiesen worden, die bei der Synthese die Konformation von Zwischenstufen so lenken könnten, dass es zur „Verknötung“ kommt. Ob solche Konformationen durch Einbau weiterer Pyridinringe und damit die Knotensynthesen beeinflusst werden können, sollten die folgenden Eduktkombinationen zeigen. Zunächst wurde der 3,5-Pyridinbaustein **1c** mit dem Säuredichlorid **2a** umgesetzt, was erfolgreich zum Knoten **3cα** führte. Dessen Racematspaltung gelang an einer chiralen stationären Phase (CSP) vom OD-Typ,<sup>[9]</sup> die polymer quervernetzt die Kieselgeloberfläche belegt und lösungsmittel-

resistent ist (Tabelle 1). In wiederholten Läufen auf dieser Säule wurden die Eluate der getrennten Peaks gesammelt und mit einem externen CD-Spektrometer die entsprechenden spiegelbildlichen CD-Spektren aufgenommen. Ähnliche chromatographische Trennergebnisse erhielten wir für **3cα** auch mit einer quervernetzten CSP vom AD-Typ; unter gleichen Bedingungen erhielten wir  $\alpha = 1.6$  (Tabelle 1).

Auch das Verknöten der in 4-Stellung substituierten 2,6-Pyridindicarbonsäuredichloride **2γ** und **2δ** mit dem Isophthalbaustein **1a** verlief erfolgreich, und die Enantiomere der neuen Knoten **3aγ** und **3aδ** konnten unter Basislinientrennung quantitativ isoliert werden (Tabelle 1).

Die bisher durchgeführten Knotensynthesen lassen Schlüsse bezüglich des Templatbildungsmechanismus zu.<sup>[2, 10]</sup> Da kein zusätzliches Hilfsreagens („externes Templat“) zugesetzt wird, reagieren alle sechs Eduktmoleküle in einer „internen Templatreaktion“ zum Knotenmolekül. Dabei könnte sich um den Isophthaloyl-Gast **1a** eine helicale Wirt-

Schleife wickeln (Abbildung 3), die durch die Kristallstruktur des Amidknotens **3aα** nahegelegt wird.<sup>[2]</sup> Die Wirt/Gast-Bindung erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen. Die beiden verbleibenden Säuredichloride **2a** könnten dann mit den Aminenden der Schleifen zum Knoten **3aα** reagieren – ein neuartiges Selbstorganisationsmuster.<sup>[11]</sup>

Trotz dieses anspruchsvollen Verschlingungsmechanismus erlaubt dieses Synthesekonzept auch den Einbau von anderen Aren-Bausteinen wie von Thiophenringen<sup>[12a]</sup> sowie die Einführung funktioneller Gruppen (Methoxygruppen in **3aδ**). Deren Etherspaltung<sup>[12b]</sup> bietet erstmals die Möglichkeit, Knoten als Ausgangsverbindungen (Nanobausteine<sup>[13]</sup>) für Folgereaktionen einzusetzen. Es weist also alles daraufhin, dass in Zukunft mit einer starken

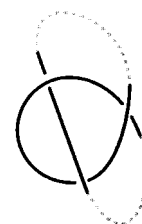


Abbildung 3. Postulierte supramolekulare Schablone, die zur Bildung des Knotens führt (Wirt-Schleife und Amid-Gast sind durch Wasserstoffbrücken zwischen CONH-Wasserstoffatomen und Carbonylsauerstoffatomen aneinander gebunden).

Zunahme der bisher selten topologisch chiralen Knotenmoleküle<sup>[1–3]</sup> zu rechnen ist.

Eingegangen am 21. Dezember 2000 [Z16314]

- [1] Übersicht über molekulare Knoten: a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; b) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker in *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 105–142; d) N. C. Seeman in *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 323–356; e) P. R. Ashton, O. A. Matthews, S. Menzer, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Liebigs Ann.* **1997**, 2485–2494; f) G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5265–5293; g) zur Nomenklatur und absoluten Konfiguration chiraler Knoten siehe: C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1432–1439.
- [2] a) O. Safarowsky, M. Nieger, R. Fröhlich, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1616–1618; b) P. Zurer, *Chem. Eng. News* **2000**, 78(19), 14; c) S. Albus, *Nachr. Chem.* **2000**, 7/8, 887.
- [3] O. Safarowsky, B. Windisch, A. Mohry, F. Vögtle, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 5, 437–444.
- [4] Bisher sind Knotenracemate noch nicht chromatographisch getrennt worden, sondern über Diastereomere: „Unfortunately, this technique seemed to be inappropriate to the resolution of the knot.“ (Lit. [1b], S. 36).
- [5] Siehe hierzu: N. Enomoto, S. Furukawa, Y. Ogasawara, H. Akano, Y. Kawamura, E. Yashima, Y. Okamoto, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 2798–2804.
- [6] a) Für das PPP-SCF-Verfahren (Übersicht: M. Scholz, H. J. Köhler, *Quantenchemie*, Bd. 3, Hüthig, Heidelberg, **1981**) wurden Standardparameter (J. Pancer, I. Matousek, R. Zahradnik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1973**, 38, 3039) und die Mataga-Nishimoto- sowie Ohno-Klopman-Näherung (N. Mataga, K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. NF* **1957**, 12, 335; K. Ohno, *Theor. Chim. Acta* **1964**, 219; G. J. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4450) für die Zweielektronenintegrale ( $\gamma = 1.2\gamma_{MN} - 0.2\gamma_{OK}$ ) verwendet. Als Basis für p-Atomorbitale wurden kontrahierte kartesische Gauß-Funktionen (STO-6G) und Standard-Slater-Exponenten verwendet. Die elektrischen (Geschwindigkeitsform) und magnetischen Dipolintegrale wurden exakt über die Löwdin-deorthogonalisierte ZDO-Basis berechnet. Zur Beschreibung der Nichtplanarität der konjugierten Einheiten wurden orientierte p-AOs als Summe von  $c_x p_x$ ,  $c_y p_y$  und  $c_z p_z$ -AOs dargestellt, wobei die Koeffizienten  $c_x$ – $c_z$  durch die Lage der Ebene im Raum, die durch die nächsten  $\pi$ -Nachbarn definiert wird, bestimmt wurden. Das gesamte Programm, das auch die Lösung der TDPPP-Gleichungen beinhaltet, kann im WWW unter <http://www.uni-muenster.de/Chemie/OC/research/grimme/> als Fortran-Source-Code heruntergeladen werden. b) Die Schwingungsverbreiterung der einzelnen Übergänge wurde durch Summation von Rotationsstärkengewichteten Gauß-Kurven mit einer Breite von 0.2 eV bei  $e^{-1}$  Höhe simuliert. Die theoretischen  $\Delta\epsilon$ -Werte ergeben sich dabei absolut, d.h., können direkt mit den experimentellen Daten verglichen werden; siehe auch: S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491–1509; c) AM1: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909; MOPAC6.0: J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* **1985**, 5, 133; d) MMX-Kraftfeld: PCModel7.0, Serena Software, Bloomington, **1999**.
- [7] Zur Nomenklatur von Knotenmolekülen und ihrer Chiralität siehe Lit. [1c] sowie D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161–3212; M. Epple, *Die Entstehung der Knotentheorie*, Vieweg, Wiesbaden, **1999**, S. 31–43.
- [8] In Ergänzung zu Lit. [3] sei hier die Festlegung der relativen Positionen der Knotenpunkte präzisiert (Abbildung 4): Kann durch eine Drehung im oder gegen den Uhrzeigersinn von weniger als 180° die unterkreuzende Linie (unterbrochener Pfeil) auf die überkreuzende Linie (durchgehender Pfeil) projiziert werden, wird der

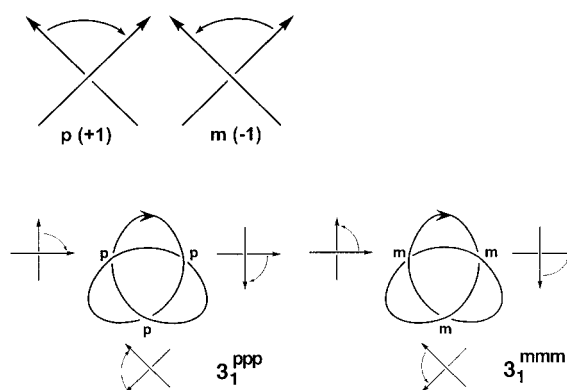


Abbildung 4. Zur Spezifikation der Chiralität von Knotenverbindungen.

Knotenpunkt mit einem hochgestellten p bzw. m gekennzeichnet. Um die Richtung der Pfeile festlegen zu können, bewegt man sich im Uhrzeigersinn entlang des Graphen. Die hier diskutierten Kleeblatt-Knoten sind demnach je nach Chiralitätssinn entweder  $3_1^{\text{PPP}}$ - oder  $3_1^{\text{MMM}}$ -Knoten.

- [9] a) E. Francotte, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 379–397; b) N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 3–33.
- [10] Übersichten über Templatsynthesen: a) *Templated Organic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384; d) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469–475.
- [11] O. Safarowsky, Dissertation, Universität Bonn, **2000**.
- [12] Orientierende Versuche: a) M. Knott, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2000**; b) E. Vogel, Dissertation, Universität Bonn, **2001**.
- [13] Knoten dieses Typs haben Durchmesser von 4–5 nm.

## Selektive katalytische Reduktion von NO durch NH<sub>3</sub> bei niedrigen Temperaturen mit Hilfe von Mn-, Cr- und Cu-Oxiden auf einem Hombikat-TiO<sub>2</sub>-Träger\*\*

Panagiotis G. Smirniotis,\* Donovan A. Peña und Balu S. Uphade

Stickstoffoxide sind antropogene Schadstoffe aus mobilen wie stationären Quellen, die erheblich zur Bildung von Smog, saurem Regen und Ozon beitragen. Kraftfahrzeuge sind die primären mobilen NO<sub>x</sub>-Quellen, mit Öl und Kohle befeuerte Kraftwerke sowie HNO<sub>3</sub>-produzierende Anlagen die stationären Quellen. Direkt mit NO<sub>x</sub> in Zusammenhang stehen können Bronchitis, Lungenentzündungen, Virusinfektionen

[\*] Prof. P. G. Smirniotis, D. A. Peña, B. S. Uphade  
Chemical Engineering Department  
University of Cincinnati  
Cincinnati, OH 45221-0171 (USA)  
Fax: (+1) 513-556-3473  
E-mail: Panagiotis.Smirniotis@UC.EDU

[\*\*] Wir danken dem Ohio Coal Development Office (OCDO), Columbus, Ohio, USA, für die finanzielle Unterstützung und die Genehmigung zur Veröffentlichung der Ergebnisse.