

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

Eingegangen am 21. Dezember 2000 [Z 16314]

- [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. Nieder, 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. Pancir, I. Matousek, R. Zahradník, *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 Rotationsstärken-gewichteten 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

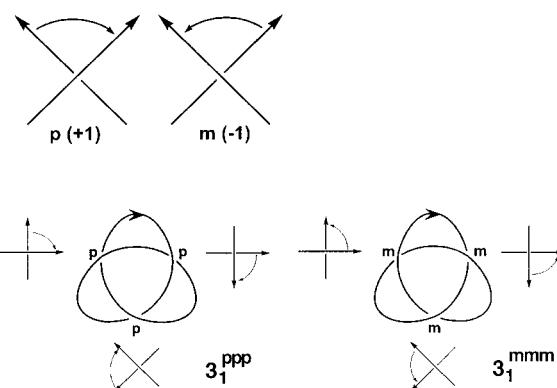


Abbildung 4. Zur Spezifikation der Chiralität von Knotenverbindungen.

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 Templaatsynthesen: 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\*\*

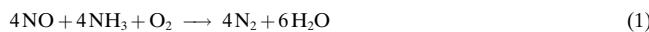
Panagiotis G. Smirniotis,\* Donovan A. Peña und Balu S. Uphade

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.

und Heuschnupfen. Die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff [Gl. (1)] wird erfolgreich zur Entfernung von  $\text{NO}_x$  aus



stationären Quellen eingesetzt.<sup>[1]</sup> In kommerziellen Verfahren wird dabei  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ <sup>[2-6]</sup> mit oder ohne Zusatz von  $\text{WO}_3$  oder  $\text{MoO}_3$  als Katalysator verwendet. Gründe für diese Wahl sind die hohe Aktivität und die geringe Empfindlichkeit gegenüber  $\text{SO}_2$ . Der Hauptnachteil dieser Katalysatoren ist jedoch, dass sie bei Temperaturen unter 250 °C nicht verwendet werden können. Weitere Nachteile sind die Gefahr der Weiteroxidation von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  und NO und der Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ . Es gibt daher einen dringenden Bedarf an Niedertemperatur-SCR-Methoden für die Behandlung von Rauchgas, besonders aus Elektrizitätswerken, Schachthochöfen und Müllverbrennungsanlagen. An solchen Stellen werden große Mengen  $\text{NO}_x$  erzeugt, und die Rauchgastemperaturen am Ausgang der Wärmerückgewinnungsanlagen oder Schornsteine sind normalerweise niedriger als 150 °C.

Auf Platin basierende Katalysatoren erwiesen sich in Reaktion (1) als sehr aktiv; doch die Platinknappheit, die Gefahr der Oxidation von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}_x$  bei den benötigten relativ hohen Temperaturen, hohe Kosten und das schnelle Vergiften des Katalysators unter Praxisbedingungen lösten weltweite Bemühungen zur Entwicklung von kostengünstigeren, auf Trägern aufgebrachten Metall- oder Mischmetalloxid-Katalysatoren aus. Auf  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder aktivierte Kohlenstoff-Fasern aufgebrachte Metalloxide wie  $\text{MoO}_3$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{CuO}$  und  $\text{MnO}_x$ <sup>[8, 9]</sup> katalysieren den SCR-Prozess, jedoch nur bei Temperaturen über 300 °C, was zu geringer  $\text{N}_2$ -Selektivität führt. Kürzlich wurde über einen hochaktiven und  $\text{SO}_2$ -resistenten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysator auf Aktivkohle berichtet, der allerdings erst bei Temperaturen über 150 °C aktiv ist und eine spezielle Vorbehandlung zur Erstaktivierung benötigt. Außerdem ist die Stabilität kohlenstoffhaltiger Katalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff gering.

Wir stellen hier Übergangsmetallocide auf Hombikat- $\text{TiO}_2$  als Träger vor, die schon bei Reaktionstemperaturen von weniger als 120 °C die NO-Reduktion sehr gut katalysieren und zu 100 %  $\text{N}_2$  liefern. Uns sind keine besseren Katalysatoren für diese Reaktion bekannt. Als leistungsfähigster Katalysator erwies sich der mit Mangan erhaltene. Die Charakterisierung und die Aktivitäten bei 100 und 120 °C der aus verschiedenen Metalloxiden und Trägermaterialien erhaltenen Katalysatoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die schwachen Signale der Übergangsmetallocide in den Röntgenbeugungs(XRD)-Messungen sprechen dafür, dass die Katalysatoren weitgehend amorph sind. Die Metalldispersion war bei unserem besten Katalysator sogar auf einem Träger mit großer Oberfläche überraschend gering. Daraus lässt sich folgern, dass eine gute Metalldispersion nicht entscheidend ist. Katalysatoren mit anderen Metallen als Mn, Cr und Cu erwiesen sich als weit weniger aktiv. Der Grund könnte sein, dass diese Metalle in mehreren Oxidationsstufen existieren können und daher redoxaktiv sind.

In Einklang mit veröffentlichten Befunden<sup>[11]</sup> produziert unser  $\text{Cr}/\text{TiO}_2$ -Katalysator auch unerwünschtes  $\text{N}_2\text{O}$ , was auf ein Vorliegen von  $\text{CrO}_2$  hindeutet; jedoch konnte das durch die XRD-Analyse nicht bestätigt werden. Mit Nickel als Metall wurde keinerlei Aktivität festgestellt, was den fehlenden Redoxeigenschaften von Nickel und seiner laut XRD geringen Oberflächenkonzentration zugeschrieben werden kann. Nach unseren Röntgenphotoelektronen-spektroskopischen(XPS) Daten hat unter allen Mn-Katalysatoren der mit Hombikat- $\text{TiO}_2$  als Träger die größte Manganoxid-Oberflächenkonzentration (siehe Tabelle 1). Damit könnte eine größere Zahl an  $\text{MnO}_x$ -Spezies für die Reaktion zur Verfügung stehen, was die exzellente Leistung von Mn/Hombikat- $\text{TiO}_2$  erklären würde. Die entfalteten  $\text{Mn}-2\text{p}_{3/2}$ -XPS-Spektren sprechen für das Vorliegen von  $\text{MnO}_2$  (642.2 eV) als Hauptphase,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (641.2 eV) als Nebenphase und einer dritten Phase (643.8 eV), bei der es sich um wegen der relativ niedrigen Calcinierungstemperatur nicht vollständig zersetzes Mangannitrat handeln könnte. Die Bindungsenergien sind

Tabelle 1. Charakterisierung des Katalysators, Aktivitätswerte und Vergleich mit den Literaturdaten für zwei kommerzielle Katalysatoren.

Träger	Übergangs-metall	Oberfläche [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	Metalldis-persion [%]	M2p/M'2p <sup>[l]</sup>	kristalline Phasen <sup>[m]</sup>	Gesamt-säure [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ ]	[n]	NO-Umwand-lung [%] bei 100 °C	120 °C
Träger	Träger	Katalysator							
$\text{TiO}_2$ <sup>[a]</sup>	V	309	51	12.2	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_4$	9.8	6.09	10	19
$\text{TiO}_2$ <sup>[a]</sup>	Cr	309	143	10.4	$\text{CrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$	55.8	0.11	80	91
$\text{TiO}_2$ <sup>[a]</sup>	Mn	309	204	8.9	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3$	23.2	0.07	82	100
$\text{TiO}_2$ <sup>[a]</sup>	Ni	309	163	40.4	NiO	42.7	0.11	0	4
$\text{TiO}_2$ <sup>[a]</sup>	Cu	309	140	47.2	$\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}$	12.5	0.21	56	95
$\text{TiO}_2$ <sup>[b]</sup>	Mn	53	52	7.3	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3$	15.2	0.59	67	96
$\text{TiO}_2$ <sup>[c]</sup>	Mn	9	14	7.0	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3$	1.1	0.76	38	64
$\text{SiO}_2$ <sup>[d]</sup>	Mn	559	421	7.0	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3$	5.9	0.24	57	93
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[e]</sup>	Mn	205	180	6.8	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3$	31.0	0.40	56	89
1.4 Gew.-% $\text{V}_2\text{O}_5$ und 9.0 Gew.-% $\text{WO}_3$ auf $\text{TiO}_2$ <sup>[f]</sup> (ein Katalysator ähnlich einem kommerziellen DeNOx-Katalysator) <sup>[14]</sup>									
$\text{NO}_x\text{CAT920LT}$ (ein auf Pt basierender kommerzieller Katalysator) <sup>[i][15]</sup>									
—									
—									
63 <sup>[j]</sup>									
91 <sup>[k]</sup>									

[a] Hombikat. [b] Degussa P25. [c], [d] Aldrich. [e] Puralox; M = V, Cr, Mn, Ni, Cu; M' = Ti, Si, Al. [f] Experimentelle Bedingungen: 160 mg Katalysator,  $p = 1$  atm, Fließgeschwindigkeit =  $60 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ , Gaszusammensetzung: He mit 800 ppm  $\text{NH}_3$ , 800 ppm NO und 1 Vol.-%  $\text{O}_2$ . [g] Bei 150 °C und 98 %  $\text{N}_2$ -Selektivität. [h] Bei 300 °C und 98 %  $\text{N}_2$ -Selektivität. [i] Experimentelle Bedingungen:  $\text{N}_2$  mit 500 ppm NO, 400 ppm  $\text{NH}_3$  und 4 Vol.-%  $\text{O}_2$ , GHSV = 24000  $\text{h}^{-1}$ . [j] Bei 180 °C und 45 %  $\text{N}_2$ -Selektivität. [k] Bei 240 °C und 35 %  $\text{N}_2$ -Selektivität. [l] Emissionsintensitätsverhältnis aus XPS-Messungen als Folge der Elementzusammensetzung der Oberfläche. [m] Aus XRD- und XPS-Messungen. [n] Verhältnis Brønsted- zu Lewis-sauren Zentren.

in Einklang mit Literaturwerten.<sup>[12]</sup> Unsere Befunde deuten auf ein mögliches Redoxverhalten während der katalytischen Reaktion hin.

Die Analyse der FT-IR-Spektren von  $\text{NH}_3$  ergab, dass das Verhältnis von Brønsted- zu Lewis-sauren Zentren beim Mn/Hombikat- $\text{TiO}_2$ -Katalysator kleiner war als bei den anderen Katalysatoren (siehe Tabelle 1). Im Gegensatz dazu liegen beim V/Hombikat- $\text{TiO}_2$ -Katalysator, der einem typischen Mitteltemperatur-DeNOx-Katalysator ähnelt, viele Brønsted- ( $1421\text{ cm}^{-1}$ ) neben wenigen Lewis-sauren Zentren ( $1607\text{ cm}^{-1}$ ) vor. Daraus lässt sich schließen, dass die Lewis-Acidität dafür, dass SCR-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen funktionieren, wichtiger ist als die Brønstedt-Acidität. Unsere FT-IR-Ergebnisse sind in Einklang mit den von Busca und Mitarbeitern<sup>[13]</sup> beschriebenen. Der NO-Umsatz war besser, wenn ein stärker beladener Mn/Hombikat- $\text{TiO}_2$ -Katalysator verwendet wurde. Dies ist vor allem auf die höhere Mn-Oberflächenkonzentration zurückzuführen, die bei den XPS-Experimenten ermittelt wurde (siehe Tabelle 1). Ein Mn/Hombikat- $\text{TiO}_2$ -Katalysator mit 20 Gew.-% Mn, der über einen breiten Temperaturbereich ( $80\text{--}180^\circ\text{C}$ ) getestet wurde, lieferte lediglich bei  $180^\circ\text{C}$  Spuren an  $\text{N}_2\text{O}$  ( $<5\%$ ). Im Dauerbetrieb bei  $120^\circ\text{C}$  zeigte dieser Katalysator auch nach 50 Stunden keine Anzeichen einer Desaktivierung.

Die Aktivität der mit Mn, Cr oder Cu beladenen Hombikat- $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wurde auch mit der von kommerziellen  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ <sup>[14]</sup> und Edelmetallkatalysatoren<sup>[15]</sup> verglichen (siehe Tabelle 1). Auch wenn die kommerziellen Katalysatoren nicht unter den gleichen experimentellen Bedingungen getestet wurden wie unsere Katalysatoren, belegen doch die Ergebnisse die Überlegenheit der letzteren. Ihre hohe katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen ist der Redoxfähigkeit der verwendeten Metallocide, ihrer hohen Oberflächenkonzentration und ihrer Lewis-Acidität zuzuschreiben.

Jeder SCR-Katalysator, der kommerziell eingesetzt werden soll, sollte in Gegenwart von Wasser und bei einer Raumschwindigkeit nahe der im industriellen Betrieb getestet werden. Unser bester Katalysator, 20 Gew.-% Mn/Hombikat- $\text{TiO}_2$ , lieferte bei  $120\text{--}180^\circ\text{C}$  auch noch bei Eingangswasser-Konzentrationen von 10 Vol.-% exzellente Ergebnisse, was für eine sehr gute hydrothermale Stabilität spricht (Abbildung 1). Weniger als 3 %  $\text{N}_2\text{O}$  wurden bei  $180^\circ\text{C}$  gebildet. Der Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Werten belegt die weitaus höhere Leistungsfähigkeit unseres Katalysators. Der gleiche Katalysator wurde auch in einem großen GHSV-Bereich (GHSV = gas hourly space velocity;  $4000\text{--}64000\text{ h}^{-1}$ ) getestet. Dabei ergab sich (Abbildung 2), dass die NO-Bildung bei höheren GHSV-Werten um ungefähr 50 % abnimmt. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass wir NO in höherer Konzentration zuführten (2000 ppm), als man am Ausgang von Kohlekraftwerken vorfindet (400–500 ppm).

Zusammenfassend gilt: Wir haben einen sehr aktiven, zeitlich stabilen und wasserresistenten Katalysator für die SCR von NO mit  $\text{NH}_3$  in einem Überschuss an  $\text{O}_2$  bei niedrigen Temperaturen ( $80\text{--}180^\circ\text{C}$ ) entwickelt. Untersuchungen zum Mechanismus werden derzeit durchgeführt.

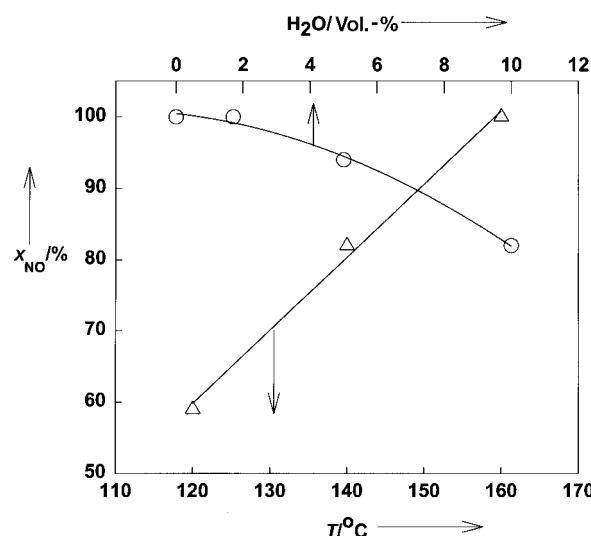


Abbildung 1. Einfluss der Eingangswasser-Konzentration auf die Umwandlung von NO durch SCR bei verschiedenen Temperaturen mit dem Katalysator 20 Gew.-% Mn auf Hombikat- $\text{TiO}_2$ . Einspeisung:  $\text{NO} = \text{NH}_3 = 2000\text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 = 2\text{ Vol.}\text{-}\%$ , He als Trägergas,  $\text{H}_2\text{O} = 1.7\text{--}10\text{ Vol.}\text{-}\%$ ; Katalysator = 0.1 g, Gesamtvolumenstrom =  $17.3\text{ mL min}^{-1}$ .  $\triangle$ : 1.7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\circ$ :  $160^\circ\text{C}$ .

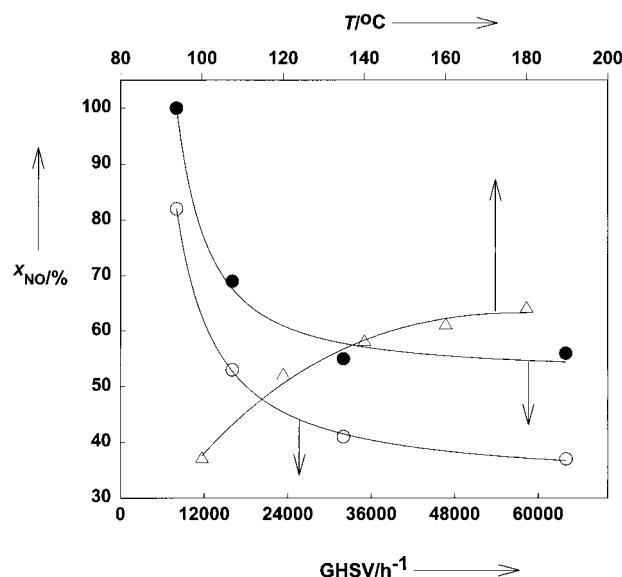


Abbildung 2. Einfluss der GHSV auf die Umwandlung von NO durch SCR bei verschiedenen Temperaturen mit dem Katalysator 20 Gew.-% Mn auf Hombikat- $\text{TiO}_2$ . Einspeisung:  $\text{NO} = \text{NH}_3 = 2000\text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 = 2\text{ Vol.}\text{-}\%$ , He als Trägergas; Katalysator = 0.1 g, Gesamtvolumenstrom =  $17.3\text{ mL min}^{-1}$ .  $\circ$ :  $120^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$ :  $140^\circ\text{C}$ ,  $\triangle$ :  $64000\text{ h}^{-1}$ .

### Experimentelles

Die Übergangsmetallocide wurden auf den Trägern mithilfe wässriger Metallnitratlösungen erzeugt. Dazu wurden 50 mL destilliertes Wasser in einen 100-mL-Becher gefüllt, der 1 g des Trägermaterials enthält. Diese Mischung wurde unter ständigem Rühren auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Die erforderliche Menge an Metallnitrat wurde zugegeben und das Wasser verdampft. Die erhaltene Paste wurde ca. 12 h bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und danach gemahlen und gesiebt (80 mesh). Vor den Katalyseexperimenten wurde der Katalysator in situ aktiviert, indem bei  $400^\circ\text{C}$  2 h lang Sauerstoff (4.18 % in He) durchgeleitet wurde. Die SCR von NO bei Atmosphärendruck wurde in einem Festbett-Aluminiumoxid-Keramikreaktor (Innendurchmesser 6 mm) durchgeführt, der 0.1 g Katalysator (80 mesh) enthielt. Sauerstoff (Wright Bros., 4.18 % in He), Ammoniak (Matheson, 3.89 % in He) und

Stickstoffmonoxid (Air Products, 2.0% in He) wurden wie geliefert eingesetzt. Die Eingangskonzentrationen von NO und NH<sub>3</sub> waren 2000 ppm, die O<sub>2</sub>-Konzentration betrug 20000 ppm. Der Gesamtvolumenstrom wurde auf 17.3 mL min<sup>-1</sup> eingestellt, um eine GHSV von 8000 h<sup>-1</sup> zu erreichen. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem ins Katalysatorbett eingeführten Thermoelement (Typ K) gemessen. Die Reaktanten und Reaktionsprodukte wurden online durch Massenspektrometrie analysiert. Für die XRD-, NH<sub>3</sub>-FT-IR-, XPS- und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen (TDP = Temperatur-programmierte Desorption) wurden Katalysatoren verwendet, die zuvor 2 h bei 400 °C calciniert worden waren.

Eingegangen am 19. Juni 2000,  
ergänzte Fassung am 12. März 2001 [Z15282]

- [1] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* **1988**, *2*, 369–531.
- [2] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* **1980**, *62*, 140–148.
- [3] F. Janssen, F. van den Kerkhof, H. Bosch, J. R. H. Ross, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5921–5927.
- [4] J. A. Odriozola, J. Soria, G. A. Somarjai, H. Heinemann, J. F. Garcia de la Banda, M. Lopez Granados, J. C. Conesa, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 240–246.
- [5] S. C. Wood, *Chem. Eng. Prog.* **1994**, *90*, 32–38.
- [6] J. A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, T. Slabiak, *J. Catal.* **1996**, *163*, 409–417.
- [7] M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger, F. J. J. G. Janssen, T. Koerts, J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, *72*, 133–145.
- [8] L. Singoredjo, R. Korver, F. Kapteijn, J. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1992**, *1*, 297–316.
- [9] M. Yoshikawa, A. Yasutake, I. Mochida, *Appl. Catal. A* **1998**, *173*, 239–245.
- [10] Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, H. Niu, *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, L229–L233.
- [11] H. Schneider, M. Maciejewski, K. Köhler, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, *157*, 312–320.
- [12] F. Kapteijn, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, *150*, 94–104.
- [13] J. M. G. Amores, V. S. Escribano, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. B* **1997**, *13*, 45–58.
- [14] L. J. Alemany, L. Liotti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giannello, F. Bregani, *J. Catal.* **1995**, *155*, 117–130.
- [15] A. T. Krishnan, A. L. Boehman, *Appl. Catal. B* **1998**, *18*, 189–198.

## Unerwartete Spaltung von Ansa-Ytterbo- und Ansa-Calcoacen: Bildung von $[(\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2(\text{thf})_3]$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_{12}\text{H}_8$ \*\*

Igor L. Fedushkin,\* Tatyana V. Petrovskaya, Mikhail N. Bochkarev,\* Sebastian Dechert und Herbert Schumann\*

Wir berichteten kürzlich über die Synthese der *C*<sub>2</sub>-symmetrischen *trans-rac*-Ansa-Lanthanoacene<sup>[1]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8)_2\text{M}(\text{thf})_2]$  ( $\text{M} = \text{Yb}$  (**1**),  $\text{Sm}$  (**2**)) durch reduktive Kupplung von Acenaphthylen (Acen) mit aktiviertem Ytterbium oder Samarium.<sup>[2]</sup> Die im Verlauf dieser Redoxreaktionen gebildeten Acenylradikalionen dimerisieren zu Biacenylidianionen, die ihrerseits die gleichzeitig gebildeten  $\text{M}^{2+}$  Kationen stereoselektiv koordinieren. Demgegenüber führt die Reduktion von Acen mit Alkalimetallen nur zur Bildung von Addukten aus den gebildeten Acenylradikalionen und den entsprechenden Metallkationen.<sup>[3]</sup> Auch Naphthalin und Alkalimetalle bilden Radikalion-Metallkation-Addukte, die allerdings mit Lanthanoidhalogeniden zu Lanthanoidkomplexen reagieren, die Naphthalindianionen enthalten.<sup>[4]</sup> Betrachtet man die Ähnlichkeiten in der Reaktivität von Acen und Naphthalin gegenüber Metallen, kann man vermuten, dass die Ansa-Lanthanoacene **1** und **2** die chemischen Eigenheiten sowohl von Cyclopentadienylkomplexen als auch von Naphthalinkomplexen in sich vereinigen und entweder unter Erhaltung der Ansa-Ligandenstruktur oder aber als Reduktionsmittel reagieren. Wir berichten hier über die unerwartete Reaktionsweise des Ytterboacenkomplexes **1** und dessen von uns erstmals hergestellten Calciumanalogons.

Der Calcoacenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_8)_2\text{Ca}(\text{thf})]$  **3** wird in Ausbeuten von ca. 80% durch Reduktion von Acen mit metallischem, durch Iod aktiviertem Calcium in THF erhalten. Er kristallisiert aus THF oder Benzol in Form gelber, dünner Blättchen, die leider für eine Kristallstrukturuntersuchung ungeeignet waren. Da jedoch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3**, entsprechend jenem des diamagnetischen **1**, für die Ringprotonen nur einen Satz von acht Signalen aufweist

[\*] Dr. I. L. Fedushkin, Prof. Dr. M. N. Bochkarev, T. V. Petrovskaya  
G. A. Razuvaeva  
Institute of Organometallic Chemistry  
Russian Academy of Sciences  
Tropinina 49, 603950 Nizhny Novgorod GSP-445 (Russland)  
Fax: (+7) 8312-661497  
E-mail: igorfed@imoc.snn.ru  
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. S. Dechert  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-3142-2168  
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 148. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (I.L.F.) und von der Russian Foundation for Basic Research (Grant 01-03-32631) gefördert. Wir danken Dr. Yuri A. Kurskii und Dr. Vladimir I. Nevodchikov für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der NMR- und ESR-Spektren. – 147. Mitteilung: I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya, F. Girmsdies, V. I. Nevodchikov, R. Weimann, H. Schumann, M. N. Bochkarev, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **2000**, 1897–1904; *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2000**, *49*, 1869–1876.